MAY 10 1923

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

---

104. BAND, 3./4. HEFT

MIT 91 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1923

Ausgegeben am 20. März 1923

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

J. Salbind, Über die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktionen 177

W. A. Arkadjew, Eine elektrometrische Untersuchung der Einwirkung der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode. Vorläufige Mitteilung . . 192

E. Wertheimer, Über die chemischen Konstanten der Sättigungsgleichungen. Mit 1 Figur im Text 203

Herbert Freundlich und *William Seifriz*, Über die Elastizität von Solen und Gelen. Mit 8 Figuren im Text 233

Walter Hückel, Über vermeintliche Beziehungen zwischen Atomkonstanten und Valenzzahl der Atome 262

W. Guertler und *A. Schulze*, Die elektrische Leitfähigkeit und die chemische Konstitution der Legierungen. I. Das System Blei—Thallium. Mit 13 Figuren im Text 269

A. Eisenhauer und *R. Wintgen*, Boraxschmelzen mit Goldteilchen von abgestufter Größe und deren Anwendung zur Prüfung der v. Smoluchowskischen Koagulationstheorie. (Mit 10 Figuren im Text und 1 Tafel) 301

Philipp Groß und *Otto Redlich*, Über die Dissoziation starker Elektrolyte in sehr verdünnten Lösungen. (Mit 1 Figur im Text) 315

Ernst Cohen, *D. H. Peereboom Voller* und *A. L. Th. Moesveld*, Piezochemische Studien. XVIII. Ein allgemeines, direktes Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung bei hohem Druck. (Mit 3 Figuren im Text) 323

Wilhelm-Ostwald-Preis 332

Bücherschau.

Svante Arrhenius, Die Chemie und das moderne Leben 333

R. E. Liesegang, Kolloidchemie 1914—1922 334

Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen 334

R. Collet, Außergewöhnliche Druck- und Temperatursteigerung bei Dieselmotoren. Eine Untersuchung 335

A. Fodor, Das Fermentproblem 336

Robert Andrew Millikan, Das Elektron. Seine Isolierung und Messung. Übersetzt von Karl Stöckl 336

Niels Bohr, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau 336

Mayer & Müller, G. m. b. H., Leipzig

Professor Dr. Kurt Arndt
an der Technischen Hochschule, Berlin

Technische Anwendungen der physikalischen Chemie. Gz. brosch. 4.—, geb. 5.—

Grundbegriffe der physikalischen Chemie. 3. Auflage. Gz. 1.20

Grundbegriffe der höheren Mathematik für Chemiker. Gz. 1.60

Über die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktionen.

Von

J. Salkind.

(Eingegangen am 7. 12. 22.)

Die Geschwindigkeit vieler katalytischer Reaktionen wird durch gewöhnliche Formeln der chemischen Dynamik ausgedrückt. Als Beispiel können die klassischen Versuche von Wilhelmy[1]) über die Inversion des Rohrzuckers in Gegenwart von Säuren genannt werden, die noch vor der Entdeckung des Gesetzes der Massenwirkung ausgeführt wurden und sehr genau der Gleichung der monomolekularen Reaktionen entsprechen. Es wurde aber längst bemerkt, dass die Reaktionen, die in Gegenwart von Enzymen stattfinden, nicht immer normal verlaufen. Auch hier findet man Fälle, wo die Werte für k, nach der bekannten Gleichung der ersten Ordnung

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

berechnet, konstant bleiben, so beim Zersetzen von Wasserstoffsuperoxyd durch Katalase[2]) oder bei der Verseifung der Ester[3]). In anderen Fällen aber ist die Sache mehr kompliziert. So verläuft die Inversion von Zucker in Gegenwart von Invertin nach der Gleichung der ersten Ordnung, wenn die Anfangskonzentration 0·1 norm. (also 3·4%) nicht übersteigt[4]). Bei konzentrierteren Lösungen hängt die Menge des in-

[1]) Pogg. Ann. **81**, 413 (1850).

[2]) Senter, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 257; Issaeff, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 102; **44**, 546; Euler, Hofm. Beitr. **7**, 1.

[3]) Taylor, Journ. Biol. Chem. **2**, 93.

[4]) Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1160, 1564 (1908).

vertierten Zuckers von der Anfangskonzentration nicht mehr ab; sie ist bei gegebener Menge von Invertin einfach der Dauer der Reaktion proportional[1]; so wurden bei einer Reihe von Versuchen in 30 Minuten immer 100 mg Zucker invertiert, obgleich die Konzentrationen von 5% bis 15% schwankten. Duclaux hat ähnliches auch bei anderen Fermentreaktionen beobachtet und hat sogar die Meinung ausgesprochen, dass die fermentativen Prozesse dem Gesetze der chemischen Massenwirkung überhaupt nicht gehorchen. V. Henri[2]) zeigte aber, dass dieses Gesetz auch zur Erklärung dieser Reaktionen ausreicht, dass man aber bei den katalytischen Reaktionen eine ganze Reihe von Fällen erwarten kann. Wenn nämlich der Katalysator während der ganzen Reaktion seine Form nicht ändert, bleibt die Gleichung der ersten Ordnung gültig. Wenn aber sich während der Reaktion Körper bilden, die selbst beschleunigend oder lähmend wirken (Autokatalyse), oder wenn der reagierende Körper mit dem Katalysator mit messbarer Geschwindigkeit Zwischenprodukte bildet, dann wird der zeitliche Verlauf der Reaktion durch andere Differentialgleichungen ausgedrückt, und wenn man die Konstante der Reaktion nach der gewöhnlichen Formel ausrechnet, bekommt man Werte, die nicht konstant bleiben, sondern regelmässig steigen oder fallen. Die Annahme der Bildung von Zwischenprodukten führt zu anderen Formeln, die gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Setzen wir z. B. den Fall, dass ein Zwischenprodukt M mit grosser Geschwindigkeit gebildet wird, und dass die Menge des Katalysators klein im Vergleich mit der Menge A des reagierenden Körpers ist, so dass die gesamte Menge des Katalysators stets zur Bildung von M verbraucht wird. Der Körper M zersetzt sich mit einer messbaren Geschwindigkeit unter Bildung vom Reaktionsprodukt und Katalysator, wobei der letztere sofort wieder zur Bildung von M verbraucht wird. Die Konzentration von M bleibt also konstant so lange A nicht zu klein wird — also fast bis zum Ende der Reaktion — und konstant bleibt auch die Geschwindigkeit der Reaktion, die von der Anfangskonzentration A gar nicht abhängt und somit durch die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k$, woher $x = kt$ ausgedrückt wird. Das wäre aber der Fall mit der Inversion des Zuckers, wie ihn Barth und Duclaux beobachtet haben.

Für den Fall, wenn der Katalysator rasch mit dem reagierenden Körper in Verbindung tritt, die Reaktion aber zum Gleichgewichte

[1]) Barth, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 481 (1878); Duclaux, Microbiologie, T. II.
[2]) Lois générales de l'action des diastases, Paris 1903.

bringt, so dass ein Teil des Katalysators frei bleibt, erhielt V. Henri eine andere Gleichung

$$t = m \ln \frac{a}{a-x} + nx,$$

wo m und n Konstanten sind. Diese Formel fand experimentelle Bestätigung in den Versuchen von Barendrecht[1]), der die Zuckerinversion in Gegenwart von Invertin in gewissen Konzentrationsgrenzen studiert hat und dabei auf anderem Wege, wie Henri, zu einer Gleichung derselben Form gekommen ist:

$$k = \frac{1}{t}\left(\ln \frac{a}{a-x} - nx\right).$$

Es sind auch andere, zum Teil kompliziertere[2]), Fälle bekannt, wo der Verlauf von Enzymreaktionen durch Formeln, die auf Bildung von Zwischenprodukten beruhen, ausgedrückt werden konnte.

Aber auch unter den Reaktionen, die in Gegenwart rein chemischer, nicht biologischer Katalysatoren stattfinden, wurden solche gefunden, die zwar monomolekular sind, doch nicht der Gleichung der ersten Ordnung gehorchen. Als Beispiel kann die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Chromsäure angeführt werden, die von Schpitalsky untersucht war[3]).

Diese Reaktion geht fast normal in Gegenwart von Kaliumbichromat, nur fallen ein wenig die Werte der Konstante k, nach der Gleichung der ersten Ordnung berechnet. Wenn man aber Chromsäure nimmt, bleibt die Zersetzungsgeschwindigkeit konstant, bis 95% des Wasserstoffsuperoxyds verbraucht sind, steigt dann rasch an, bildet ein scharfes Maximum und fällt steil hinab. Der Verfasser meint, dass diese Erscheinungen nur durch Bildung von Zwischenprodukten zu erklären sind. E. Orloff[4]) bespricht in seinen Abhandlungen eine ganze Reihe von Reaktionen, deren Geschwindigkeit nicht durch einfache Gleichung der ersten Ordnung ausgedrückt wird. Wo nur die Werte für k allmählich steigen oder fallen, vermutet er Bildung von Zwischenprodukten und stellt neue Differentialgleichungen auf, die dem Verlaufe der Reaktion entsprechen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 456; **54**, 367; Biochem. Journ. **7**, 549.

[2]) Z. B. van Slyke und Cullen, Journ. Biol. Chem. **19**, 141.

[3]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **42**, 1085.

[4]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **43**, 1524 (1911); **44**, 1576, 1598, 1623; **45**, 457, 489, 511, 706; **46**, 535, 1441; **47**, 624.

Meine Versuche beziehen sich auf die katalytische Wirkung von kolloidalem Palladium oder Platinmohr bei Anlagerung von Wasserstoff an Acetylenderivate.

Die Reaktionen, die in Gegenwart von zerstäubten Metallen vor sich gehen, wurden öfters als normale Reaktionen erster Ordnung anerkannt. Zu diesem Resultate kam Bredig in seinen bekannten Arbeiten, wenn auch die Werte für k bei einigen Versuchen mit Wasserstoffsuperoxyd etwas stiegen. S. Fokin[1]), der die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen in Gegenwart von Platinmohr studiert hat, fand ebenfalls, dass die Reaktion normal monomolekular verläuft.

Meine Versuche haben mir ein ganz anderes Resultat ergeben: die Addition von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium geht nur in Ausnahmefällen nach der Gleichung der ersten Ordnung, gewöhnlich aber bleiben die nach dieser Gleichung ausgerechneten Werte für k nicht konstant, sondern sie fallen oder steigen ganz regelmässig.

Das Steigen von k ist besonders auffallend bei solchen Glykolen der Acetylenreihe, die rasch Wasserstoff addieren, z. B. beim Tetramethylbutindiol

$$(CH_3)_2COH-C\equiv C-COH(CH_3)_2$$

oder beim Dimethyldiäthylbutindiol. Hier werden leicht zwei Atome Wasserstoff addiert unter Bildung von den entsprechenden Glykolen der Äthylenreihe; die Anlagerung weiterer zwei Atome, die zum gesättigten Glykol führt, geht nur äusserst langsam. Die Werte für k steigen so stark, dass der Gang der Reaktion viel besser durch die von V. Henri für den Fall der Autokatalyse gegebene Gleichung

$$k_1(1+\varepsilon) = \frac{1}{t}\ln\frac{A+\varepsilon x}{A-x}$$

ausgedrückt wird, wenn man $\varepsilon = 2$ nimmt. Als Beispiel können folgende zwei Versuche mit Tetramethylbutindiol dienen.

Wie immer wurde die Reaktion in einer Liebigschen Ente vorgenommen, die mechanisch geschüttelt wurde und nötigenfalls in ein Thermostat getaucht war. Der Wasserstoff wurde einer Messbürette entnommen und passierte zuerst eine Spirale, die ebenfalls im Thermostat lag. Das Volumen des verbrauchten Wasserstoffes wurde durch Ablesung an der Bürette jede 5 Minuten bestimmt. In allen

[1]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **40**, 304.

Tabellen bedeutet t = Zeit in Minuten vom Anfange der Reaktion, T = Temperatur des Thermostaten, T' = Zimmertemperatur, B = Barometerstand, V = Volumen des verbrauchten Wasserstoffes in ccm, H_2 = Volumen des Wasserstoffes, welches zur Überführung des Acetylenderivates in die Äthylenreihe nötig ist (zwei Atome Wasserstoff und die vom Palladium absorbierte Menge, die bei jedem neuen Präparat des kolloidalen Palladiums bestimmt werden musste), $\%_0 H_2 = V$ in Prozenten von H_2 umgerechnet.

Versuch 1.

0·02 Mol (= 2·84 g) Tetramethylbutindiol, 100 ccm Alkohol, 1 mg Palladium. $T = 17·5°$, $T' = 14°$, $B = 761$ mm, $H_2 = 487$ ccm.

t	V	$\%_0 H_2$	$k \cdot 10^{-3}$	$k_1 \cdot 10^{-3}$
5	94	19·3	19	16
10	194	39·8	22	16
15	282	57·9	25	16
20	354	72·17	28	16
25	414	85·01	33	17
30	464	95·27	—	—
35	486	99·8	—	—
40	487	—	—	—

Versuch 2.

0·01 Mol (= 1·42 g) Tetramethylbutindiol, 100 ccm Alkohol, 2 mg Palladium. $T = 3°$, $T' = 18°$, $B = 762$ mm, $H_2 = 262$ ccm.

t	V	$\%_0 H_2$	$k \cdot 10^{-3}$	$k_1 \cdot 10^{-3}$
5	44	16·8	16	14
10	98	37·4	20	15
15	150	57·25	25	16
20	196	74·81	30	17
25	238	90·84	40	20
30	260	99·24	—	—
35	262	—	—	—

Bei Versuch 1 bleiben die Werte von k_1 konstant, aber bei Versuch 2 reicht auch die Gleichung für die Autokatalyse nicht aus, wenigstens bei $\varepsilon = 2$. Es gibt wieder auch solche Fälle, wo die k-Werte steigen, die k_1- aber fallen, so dass hier ε kleiner als 2 ausfallen würde.

In vielen Versuchen wurde in den ersten 5 Minuten weniger Wasserstoff verbraucht wie in den zweiten. So wurden im Versuch 1

Versuch 3.

0·01 Mol Tetramethylbutindiol, 200 ccm Alkohol, 2 mg Palladium.
$T = 17{\cdot}5°$, $B = 762$ mm, $H_2 = 262$ ccm.

t	V	% H_2	$k \cdot 10^{-3}$	$k_1 \cdot 10^{-3}$
5	100	38·17	42	30
10	174	66·41	47	28
15	220	83·97	53	27
20	258	98·47	—	—
25	262	—	—	—

94 ccm bzw. 106 ccm und im Versuch 2 44 ccm bzw. 54 ccm Wasserstoff absorbiert. Diese Beschleunigung könnte davon abhängen, dass Palladium zuerst Wasserstoff adsorbiert und dann erst katalytisch zu wirken anfängt. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde 1 mg Palladium in 50 ccm Alkohol gelöst, in dem Reaktionsapparat mit Wasserstoff gesättigt, dann schnell Luft durchgesaugt, 0·02 Mol (= 2·84 g) Tetramethylbutindiol zugegeben und nun die Reaktion wie üblich ausgeführt.

Versuch 4.

$T = 17{\cdot}5°$, $T' = 17°$, $B = 766$ mm, $H_2 = 490$ ccm.

t	V	% H_2	$k_1 \cdot 10^{-3}$
5	128	26·12	21
10	240	48·98	20
15	346	69·39	20
20	422	86·12	21
25	476	97·14	—
30	490	—	—
35	490	—	—

Hier wurden in den ersten 5 Minuten 128 ccm, in den zweiten 5 Minuten nur 112 ccm Wasserstoff verbraucht und die Reaktion ging überhaupt etwas schneller. Es muss sich also zuerst auch wirklich Palladium mit Wasserstoff verbinden und darin findet die Anfangsbeschleunigung der Reaktion ihre Erklärung; ob dabei eine chemische Verbindung gebildet wird, oder nur eine Adsorption vor sich geht, bleibt unentschieden.

Abgesehen von dieser Erscheinung im Anfange geht die Reaktion auch weiter nicht nach der Gleichung erster Ordnung, sondern, wie oben zu sehen ist, eher wie eine Autokatalyse. Wenn während der Reaktion auch wirklich neue katalytische Wirkungen entstehen, könnten

dieselben nur eine der zwei folgenden Ursachen haben: entweder wirkt das entstehende Glykol der Äthylenreihe beschleunigend oder wirkt das Acetylenglykol hemmend, so dass bei seinem Verschwinden die Reaktion schneller geht. Beide Vermutungen lassen sich experimentell prüfen.

Um zu sehen, ob das Acetylenglykol sich in der Weise mit Palladium verbinden kann, dass die katalytische Wirkung des letzteren nachlässt, wurde eine Lösung von 0·02 Mol Glykol in 100 ccm Alkohol mit 1 mg Palladium 17½ Stunden stehen gelassen und dann erst die Hydrierung ausgeführt.

Versuch 5.

$T = 17{\cdot}5°$, $T' = 16°$, $B = 768$ mm, $H_2 = 492$ ccm.

t	V	% H_2	$k_1 \cdot 10^{-3}$
5	118	23·98	19
10	254	51·62	21
15	380	77·24	23
20	472	95·93	—
25	488	99·19	—
30	492	—	—
35	492	—	—

Es ist zu sehen, dass nicht nur keine verzögernde Wirkung zu bemerken ist, sondern die Reaktion geht noch schneller wie gewöhnlich und die k_1-Werte steigen erheblich. Es scheint, dass das Palladium auch mit Acetylenglykol — wie mit Wasserstoff — zuerst eine chemische oder Adsorptionsverbindung bildet.

Das Glykol der Äthylenreihe erwies sich als Katalysator ganz unwirksam. Wenn man nämlich zu einer Lösung von 0·02 Mol Tetramethylbutindiol, 100 ccm Alkohol und 1 mg Palladium 0·02 Mol (= 2·86 g) des Glykols der Äthylenreihe (Tetramethylbutindiols) zugibt, geht die Reaktion ganz wie früher.

Obgleich in diesem Versuche Tetramethylbutindiol von Anfang an anwesend war, blieb die Geschwindigkeit der Reaktion dieselbe wie in Versuch 1, wo die Bedingungen sonst dieselben waren.

Die Abweichung von der Gleichung der ersten Ordnung bei der Hydrierung der Acetylenglykole kann also nicht durch die Anwesenheit von Acetylenglykol oder Bildung des Äthylenderivates erklärt werden. Die Ursache liegt wahrscheinlich im Mechanismus der Reaktion, d. h. in der Bildung von Zwischenprodukten, deren Existenz durch Versuche 4 und 5 angedeutet ist.

Versuch 6.

$T = 17.5°$, $T' = 17°$, $B = 761$ mm, $H_2 = 504$ ccm.

t	V	% H_2	$k_1 \cdot 10^{-3}$
5	98	19.44	16
10	200	39.68	16
15	290	57.54	16
20	364	72.22	16
25	424	84.13	16
30	468	92.86	18
35	498	98.81	—
40	504	—	—

Ausser den Einflüssen, die die Reaktion beschleunigen und das Steigen der k-Werte hervorrufen, gibt es auch gerade entgegenwirkende, die die Reaktion allmählich verlangsamen. Das ist besonders auffallend bei denjenigen Acetylenglykolen, die sich überhaupt nur langsam hydrieren lassen, bei den Glykolen mit schwereren Radikalen, wie z. B. Tetraphenylbutindiol,

$$(C_6H_5)_2COH-C\equiv C-COH(C_6H_5)_2.$$

Versuch 7.

2 g Tetraphenylbutindiol (0.005 Mol), 60 ccm Alkohol, 50 mg Palladium. $B = 759$ mm, $T = 18°$, $H_2 = 125 + 75 = 200$ ccm.

t	V	% H_2	$k \cdot 10^{-3}$
5	130	66.8	96
10	158	81.2	73
15	174	89.4	65
20	190	97.7	80

Versuch 8.

3.92 g (= 0.01 Mol) Tetraphenylbutindiol, 150 ccm Alkohol, 50 mg Palladium. $B = 755$ mm, $T = 16°$, $H_2 = 240 + 75 = 315$ ccm.

t	V	% H_2	$k \cdot 10^{-3}$
5	122	38.8	43
10	144	43.7	27
15	162	51.4	21
20	178	56.5	18
30	208	66.3	16
40	236	74.8	15
50	266	84.4	16
60	288	91.4	18
70	310	98.4	26

Man muss merken, dass in den ersten 5 Minuten der Wasserstoff von Palladium absorbiert wird, und nachdem etwa 80% H_2 addiert sind, die Fähigkeit des Tetraphenylbutindiols zur weiteren Wasserstoffanlagerung (bis zur Bildung des Glykols mit einfacher Bindung) fühlbar wird. Es sind also für die uns interessierende Reaktion die Werte für k von $t = 10$ bis $t = 15$ in Versuch 7 und von $t = 10$ bis $t = 40$ in Versuch 8 charakteristisch.

Beide Prozesse, von denen einer die Reaktion beschleunigt und die k-Werte steigen lässt und der andere die Hydrierung verlangsamt und die k-Werte herunterdrückt, scheinen gleichzeitig nebeneinander sich abzuspielen. Man findet Glykole, wo bei grösserer Menge des Katalysators die Werte für k steigen, bei kleineren zuerst steigen, dann aber zu fallen anfangen. Als Beispiel können einige Versuche mit Dimethyldiäthylbutindiol angeführt werden[1]).

Versuch 9.

0·01 Mol Dimethyldiäthylbutindiol (= 1·7 g), 100 ccm Alkohol, 2 mg Palladium. $B = 764$ mm, $T = 17°$, $H_2 = 250$ ccm.

t	V	% H_2	$k \cdot 10^{-3}$
5	50	20·0	19
10	104	41·6	23
15	146	58·4	25
20	176	70·4	26
25	198	79·2	27
30	216	86·4	29
35	228	91·2	30
40	236	94·4	31
45	242	96·8	33
50	246	98·40	—
55	250	—	—

Um zu sehen, ob keine zufälligen Gründe oder etwa Vergiftung des Katalysators die Reaktion so langsam machten, wurde noch 1 mg Palladium zugegeben: Nun ging die Absorption von Wasserstoff schnell, und nach 25 Minuten war die Reaktion beendet. Übrigens wurde der Versuch, wie immer, wiederholt, wobei dieselben Resultate erhalten wurden.

Dieses Abfallen der Geschwindigkeit hängt nicht von der Natur des Glykols ab. Das Tetramethylbutindiol, bei welchem die Werte für k gewöhnlich stark ansteigen, zeigt dieselbe Erscheinung, wenn man solche Bedingungen wählt, dass die Reaktion langsam geht.

[1]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **48**, 538.

Versuch 10.

Dieselben Mengen von Glykol und Alkohol, 1 mg Palladium.
$B = 764$ mm, $T = 14°$, $H_2 = 250$ ccm.

t	V	% H_2	$k \cdot 10^{-3}$
5	2	0·8	70
10	4	1·6	70
15	6	2·4	70
20	10	4	88
30	16	6·4	95
40	22	8·8	100
50	26	10·4	95
60	30	12·0	92
80	38	15·2	89
100	44	17·6	84
120	50	20·0	80
140	54	21·6	75
160	56	22·4	68
180	58	22·4	61
200	60	24·0	59
220	64	25·6	55
240	66	26·4	53
280	72	28·8	50

Versuch 11.

0·01 Mol Tetramethylbutindiol, 300 ccm Alkohol, 2 mg Palladium.
$B = 762$ mm, $T = 17·5°$, $H_2 = 262$ ccm.

t	V	% H_2	$k \cdot 10^{-3}$
5	66	25·19	25
10	110	41·98	24
15	144	54·96	23
20	170	64·89	23
25	192	73·28	23
30	206	78·63	23
35	220	83·97	23
45	236	90·08	22
60	244	93·13	19
75	248	94·66	17
90	252	96·19	16

Dieser Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit könnte entweder durch Entstehung einer hemmenden Substanz während der Reaktion oder durch den Verbrauch von Katalysator (Abklingen der katalytischen Wirkung des Palladiums) erklärt werden.

Die Versuche 5 und 6 zeigen, dass weder das Glykol der Acetylenreihe, noch das der Äthylenreihe eine spezifisch hemmende Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion ausübt. Dagegen verliert das

Palladium auch wirklich seine katalytische Wirkung ziemlich schnell, wie man es aus dem folgenden Versuche sehen kann.

Versuch 12.

0·02 Mol (= 2·84 g) Tetramethylbutindiol, 1 mg Palladium, 50 ccm Alkohol. Das Palladium wurde zuerst mit Wasserstoff gesättigt, dann das Glykol zugegeben und das Gemisch 60 Stunden stehen gelassen.

$B = 766°$, $T = 17·5°$, $T' = 15°$.

t	V	% H_2	$k \cdot 10^{-3}$
5	186	38·27	42
10	370	76·13	62
15	480	98·76	121
20	484	—	—
25	486	—	—
30	486	—	—

Nun wurden noch 2·84 g Glykol in 25 cmm Alkohol zugegeben und die Reaktion weiter geführt:

t	V	% H_2	$k \cdot 10^{-3}$
5	82	16·87	16
10	138	28·39	14
15	190	39·09	14
20	234	48·15	14
25	280	57·61	15
30	318	65·43	15
35	352	72·43	16
40	382	78·60	16
45	408	—	—
50	430	88·48	18
55	450	—	—
60	464	95·47	22
70	482	—	—
80	486	—	—

Zugegeben noch 2·84 g Glykol in 25 ccm Alkohol:

t	V
5	20
10	28
15	32
20	34
30	40
40	46
60	55
80	63
90	68

Es ist leicht zu sehen, dass die vorläufige Sättigung des Palladiums mit Wasserstoff und das lange Stehen der Lösung mit dem Glykol stark beschleunigend wirken auf die Reaktion: Sie war in etwa 15 Minuten beendet, und die Werte von k stiegen sehr bedeutend. Die zweite Portion von Glykol reagierte schon viel langsamer — etwa in 70 Minuten — und die k-Werte blieben annähernd konstant. Die dritte Portion addierte Wasserstoff nur sehr langsam. Das kann davon abhängen, dass nicht eine, sondern mehrere Zwischenverbindungen von Palladium und Glykol gebildet werden, von denen eine oder einige im Laufe der Reaktion das Palladium in reaktionsfähiger Form wieder regenerieren, indem andere sich nicht so leicht spalten und das Palladium gebunden, und somit für die Reaktion ausser Wirkung, zurückhalten.

Die Anlagerung des Wasserstoffs an die Acetylenderivate in Gegenwart von Platinmohr geht, wie von mir früher gezeigt wurde, anders, wie mit Palladium. Hier werden leicht nicht nur 2, sondern 4 Atome Wasserstoff aufgenommen, so dass Derivate der Methanreihe entstehen. Diese Reaktion geht oft sehr genau nach der Gleichung der ersten Ordnung, wie man es z. B. aus folgendem Versuche ersehen kann[1].

Versuch 13.

3 g Tetrametylbutindiol, 60 ccm Äther, 0·1 g Platinmohr.
$T = 17·5°$, $B = 760$ mm, $2H_2 = 1018$ ccm.

t	V	$\%\, 2H_2$	$k \cdot 10^{-4}$
10	152	14·93	70
20	282	27·70	70
30	388	38·11	69
40	484	47·54	70
50	564	55·40	70
60	633	62·18	70
70	687	67·48	70
80	733	72·00	69
90	773	75·92	69
100	807	79·27	68
110	837	82·18	68
120	869	85·96	69
130	897	88·11	71

Aber auch mit Platin geht die Reaktion durchaus nicht immer so einfach. So wurde bei Dimethyldiphenylbutindiol[2] gefunden, dass die Werte von k ziemlich rasch abfallen. Sehr merkwürdig ist der Gang

[1] Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **45**, 1875.
[2] Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **52**, 191.

der Wasserstoffaddition beim Phenylacetylen. Als Beispiel werden zwei Versuche mit verschiedener Anfangskonzentration angeführt.

Versuch 14.

1·02 g Phenylacetylen (= 0·01 Mol), 50 ccm Äther, 0·3 g Platinmohr.
$T = 16·5°$, $B = 767$ mm, $2H_2 = 479·6$ ccm.

t	v [1]	V
5	40	40
10	45	85
15	47	132
20	44	176
25	42	218
30	42	260
35	40	300
40	60	360
45	72	432
50	52	484
55	8	492
60	6	498
70	1	499
80	2	501
90	0	—

Versuch 15.

3·06 g Phenylacetylen, Äther und Platin wie im Versuch 14.
$T = 18°$, $B = 753$ mm, $2H_2 = 1476$ ccm.

t	v	V	t	v	V
5	52	52	100	31	798
10	44	96	105	27	825
15	47	143	110	28	853
20	46	189	115	44	897
25	46	235	120	75	972
30	44	279	125	85	1057
35	42	321	130	73	1130
40	48	369	135	75	1205
45	36	405	140	73	1278
50	40	445	145	69	1347
55	41	486	150	56	1403
60	41	527	155	42	1445
65	38	565	160	13	1458
70	39	604	165	5	1463
75	35	639	170	3	1466
80	34	673	175	3	1469
85	34	707	180	1	1470
90	30	737	185	2	1472
95	30	767	190	0	—

[1] v = Volumen des Wasserstoffes, das in den letzten 5 Minuten verbraucht war, V = Volumen des vom Anfang der Reaktion an verbrauchten Wasserstoffes.

Im Versuch 14, wo die Konzentration des Phenylacetylens klein ist, geht die Wasserstoffaddition zuerst gleichmässig (erste 35 Minuten), dann steigt sie zu einem Maximum rasch an, um endlich ebenso rasch zu fallen. Der Gang der Reaktion erinnert an die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von Chromsäure, von der früher gesprochen wurde. Bei grösserer Konzentration des Phenylacetylens (Versuch 15) bleibt das Volumen des verbrauchten Wasserstoffs in der ersten Phase der Reaktion dasselbe, wie in Versuch 14, obgleich dort die Anfangskonzentration dreimal kleiner war. Hier hängt also die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Phenylacetylens überhaupt nicht ab — ganz so, wie in den Versuchen von Barth und Duclaux mit Rohrzucker, die auf S. 178 besprochen wurden.

Die oben angeführten Versuche zeigen, dass die Addition von Wasserstoff an Acetylenderivate im allgemeinen nicht nach der Gleichung erster Ordnung verläuft, und der Mechanismus dieser Reaktion ebenso kompliziert ist, wie bei den Reaktionen, die unter dem Einflusse von biologischen Katalysatoren vor sich gehen. In beiden Fällen muss man Bildung von Zwischenprodukten annehmen, wenn auch die Frage, ob diese Produkte chemische Verbindungen oder Adsorptionsprodukte vorstellen, unentschieden bleibt. Wahrscheinlich findet bei der heterogenen Katalyse zuerst Adsorption statt; weiter können auch unbeständige chemische Verbindungen gebildet werden, sonst wäre es schwer zu verstehen, warum verschiedene Acetylenderivate [Glykole, Alkohole[1]), Kohlenwasserstoffe] sich so verschieden bei der Hydrogenisation verhalten. Auch die chemische Natur des Katalysators spielt eine wichtige Rolle, und Platin (auch kolloidales)[2]) wirkt, wie bekannt, wesentlich anders, wie Palladium.

Die Arbeit war schon abgeschlossen, als ich nach langer Zeit wieder die ausländische Literatur zu sehen bekam. Da konnte ich eine Reihe von Arbeiten finden, die sich mit der Geschwindigkeit der Wasserstoffaddition an ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von Nickel beschäftigen. Moor, Richter und van Arsdel[3]) haben die Hydrierung des Baumwollöls studiert. Sie fanden, dass die Kurven der Geschwindigkeit nahe zu logarithmischen kommen, aber ein wenig zu flach sind. Ueno[4]) untersuchte ebenfalls die Hydrierung von Fettölen; die Reaktion ging nach der Gleichung der ersten Ordnung, ver-

[1]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **47**, 2045.
[2]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **49**, 130.
[3]) Journ. Ind. Eng. Chem. **9**, 451.
[4]) Journ. Chem. Ind. Tokio **21**, 749.

lief also normal monomolekular. Armstrong und Hilditch[1]), die Wasserstoff in Gegenwart von Nickel an Olivenöl, Baumwollöl und Leinöl addiert haben, kamen zu anderen Resultaten: Die Reaktion ging zuerst mit konstanter Geschwindigkeit, die sich scharf änderte, bald nicht mehr wie 10—20% Glyceride, die ungesättigter als Olein waren, zurückblieb, blieb wieder eine Zeitlang konstant und fiel dann allmählich zum Ende der Reaktion ab. Beim Studium der Hydrierung des Zimmtsäureäthylesters in Gegenwart von Nickel bei 140° und 180° fanden dieselben Autoren[2]), dass die Geschwindigkeit auch hier mehr, wie bis zur Hälfte der Reaktion konstant blieb — also ganz so unabhängig von der Anfangskonzentration, wie beim Phenylacetylen. Diese Versuche zeigen, dass der Mechanismus der Reaktion beim Nickel dem bei Palladium oder Platin ähnlich zu sein scheint.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. A. **96**, 137.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **39**, T. 120.

Eine elektrometrische Untersuchung der Einwirkung der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode.

Vorläufige Mitteilung[1]).

Von

W. A. Arkadjev.

(Aus dem Laboratorium der anorgan. und physik. Chemie an der Universität Moskau und der Abteilung für physik. Chemie des Russischen Wissenschaftl. Chem. Instituts.)

(Eingegangen am 9. 12. 22.)

I. Allgemeine Übersicht.

Das Gebiet des „Einflusses der Neutralsalze" gehört zu den für die experimentelle Untersuchung dankbaren Gebieten, die sowohl auf Grund unserer theoretischen Anschauungen als auch dem Wesen der Erscheinungen nach, aufs engste mit den Grundproblemen verbunden sind, welche in letzter Zeit durch Anhäufung faktischen Materials infolge genauerer physikalisch-chemischer (insbesondere elektrochemischer) Erforschung der Vorgänge, die sich zu einem Ganzen — der „Lehre vom Zustand der Ionen in Lösungen" vereinigen, an die Tagesordnung gelangt sind.

Ehe ich zu der unmittelbaren Darlegung des Zyklus von Erscheinungen gehe, zu welchem die weiter unten anzuführenden Angaben gehören, gestatte ich mir, kurz an gewisse Hypothesen zu erinnern, welche in der Theorie der elektrolytischen Dissoziation (unter dem Einfluss einer Reihe experimenteller Tatsachen, die von ihrer klassischen

[1]) Vorgetragen vom Verfasser am 20. 9. 1922 in einer Sitzung des III. Kongresses der Russischen Physiker in Nishni-Nowgorod.

Form abweichen) entstanden sind, und somit jene Punkte zu bezeichnen, in denen das Gebiet der „Wirkung der Neutralsalze", wie erwähnt, sich eng an diese Fragen anschliesst.

In den Erscheinungen der „Abweichungen der starken Elektrolyten" vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz, deren Erforschung fast gleichzeitig mit der Aufstellung des Gesetzes selbst begann, nehmen in der Gruppe der Hypothesen, die theoretische Grundlagen für die experimentellen Tatsachen geben sollen, diejenigen eine hervorragende Stellung ein, welche sich um die Voraussetzung eines direkten oder indirekten dissoziierenden Einflusses der Ionen oder der nicht dissoziierten in der Lösung befindlichen Molekeln gruppieren. So haben wir: die unmittelbare dissoziierende Einwirkung der Ionen [Sv. Arrhenius, Kraus und Bray (1913)], eine ebensolche Einwirkung der neutralen Molekeln [B. v. Szyszkowsky (1914)], schliesslich die Theorie der, als dissoziierender Faktor wirkenden, Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration der Lösung [Euler (1899, 1900), P. Walden (1912—1913)].

Im Zusammenhang hiermit stossen wir in den Erscheinungen der sogenannten „anomalen elektrolytischen Dissoziation" (in nichtwässerigen Lösungen) auf die von Euler (1899), Lewis und Wheeler (1906), Franklin (1911) und besonders von Kraus und Bray (1913) entwickelte Hypothese, welche eine bedeutende dissoziierende Einwirkung der Ionen annimmt. Unter Zugrundelegung dieser Annahme bestrebt sich die Hypothese, nicht nur die anomale elektrolytische Dissoziation zu erklären, sondern vereinigt sie auch von selbst mit den Abweichungen der starken Elektrolyten von dem Verdünnungsgesetz und mit der Wirkung der Neutralsalze bei katalytischen Vorgängen.

In diesem letzteren, von Löwenthal und Lenssen (1862), Spohr (1888), Sv. Arrhenius (1889, 1899), Goldschmidt (1910), Bredig (1912), Snethlage (1914), Acree (1913) und anderen Autoren untersuchten Gebiete, wo sie bei Anwesenheit der Neutralsalze Änderungen in der Geschwindigkeit des katalytischen, durch diese oder jene Säure als Katalysator bewirkten Vorganges beobachteten, wurde anfänglich im Konnex mit der zugelassenen Steigerung des Dissoziationsgrades der Säuren (bei Gegenwart der Neutralsalze) diese Erscheinung für eine Bestätigung von Sv. Arrhenius' Hypothese über die katalytische Wirkung der Ionen angesehen, aber in der Folge kam ein Teil der Forscher zu dem entgegengesetzten Schluss (zur Anerkennung der katalytischen Wirkung der undissoziierten Molekeln). Auch hier begegnen wir den Hypothesen, die eine dissoziierende Wirkung den

Ionen der Neutralsalze zuschreiben, aber auch der Theorie der Zunahme der Dielektrizitätskonstante [Euler (1899—1901), P. Walden (1912—1913)].

Zur eigentlichen elektrometrischen Untersuchungsmethode des Einflusses der Neutralsalze übergehend, möchten wir noch erwähnen, dass dieselbe im Gegensatz zu anderen Methoden, die einen summarischen Charakter besitzen (wie die Leitfähigkeitsbestimmung, die ebullio- und krioskopischen Untersuchungen), gestattet, ohne jedoch Vollkommenheit bei der Erforschung der Erscheinung zu beanspruchen, bis zu einem gewissen Grade die komplexe Erscheinung zu schematisieren, nämlich: die Potentialsprünge Elektrode → Elektrolyt messend, die Veränderungen quantitativ zu beurteilen, denen ein Elektrolyt (dessen Metall als Elektrode dient) unterworfen ist.

Der Anfang zur Erforschung des Einflusses der Neutralsalze mittels des elektrometrischen Verfahrens wurde, genau genommen, von G. Poma und B. Tanzi (1912)[1]) gelegt, welche bei ihren Untersuchungen die Verringerung der Dissoziationskonstante des Wassers mit dem Anwachsen der Konzentration der gelösten Salze beobachteten. Weiter folgt die Arbeit von G. Poma und A. Patroni (1914)[2]) mit Kupferelektroden in Kupfersalzen bei Gegenwart von Neutralsalzen, welche die Verfasser zur Ablehnung der Annahme eines dissoziierenden Einflusses der Ionen führte und sie veranlasste, die von ihnen beobachteten Erscheinungen durch Dehydratationsvorgänge zu erklären. Ihre Arbeit kann nicht für eine diese Frage erschöpfende angesehen werden.

Eingehendere Untersuchungen wurden von A. N. Sachanov (1915)[3]) an Lösungen von $AgNO_3$ (*Ag*-Elektrode), Salzsäure und Essigsäure (H_2-Elektrode), $CdCl_2$ (*Cd*-Amalgam-Elektrode) und $ZnCl_2$ (*Zn*-Amalgam-Elektrode) bei Gegenwart von Neutralsalzen ausgeführt, auf Grund derer der Verfasser ebenfalls zu negativen Schlüssen inbetreff der dissoziierenden Wirkung der Neutralsalze gelangte. Den Leser auf seine Dissertation (in der auf die umfangreiche Literatur der einschlägigen Fragen hingewiesen ist) verweisend, will ich nur die Schlüsse des Verfassers auf Grund seiner Versuche mit H_2-Elektroden in Lösungen von 1·0 norm. HCl und 1·0 norm. CH_3COOH erwähnen. Indem er die Zunahme des Potentials der H_2-Elektrode unter der Einwirkung der Neutralsalze beobachtete, hält der Verfasser es für möglich, den Schluss zu ziehen, dass „die Voraussetzung eines dissoziierenden Einflusses der Neutral-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 55 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 196 (1914).
[3]) Erforschungen im Gebiet der Elektrochemie, Diss., Odessa 1915.

salze unbegründet ist", da, wenn der Dissoziationsgrad des Elektrolyten nach dem beobachteten Potential berechnet werden würde, derselbe bei grossen Konzentrationen der Neutralsalze > 1 sein müsste. Nach A. N. Sachanovs Ansicht bestände die Erklärung darin, dass der Wasserstoff sich unter der Einwirkung der Neutralsalze in elektrochemischer Hinsicht gleichsam veredle. Diese Erklärung steht im Konnex mit der Zulassung einer Verminderung der elektrolytischen Lösungstension des Wasserstoffes infolge von Dehydratation der Wasserstoffionen bei Gegenwart von Salzen, die sich gierig mit Wasser verbinden ($CaCl_2$, $LiCl$). Andererseits „wäre es auch möglich, dass die Dehydratationsvorgänge, ohne die eigentliche Lösungstension des Wasserstoffes zu verändern, die Geschwindigkeit der Bildung der Wasserstoffionen vermindern". Daneben meint der Autor dennoch, dass „die Frage nach der Ursache der Vergrösserung des elektrochemischen Potentials der Wasserstoffelektrode unter dem Einfluss des Zusatzes von Neutralsalzen zu Salz- oder Essigsäurelösungen, einer besonderen Erforschung bedarf."

Die angeführten Auszüge charakterisieren den Stand unserer theoretischen Vorstellungen auf dem behandelten Gebiet der Erscheinungen.

Ohne die oben erwähnten Hypothesen, sowie auch die, welche sich auf die Vorstellung von der Polymerisation und Solvatation (resp. Hydratation) der Molekeln und Ionen gründen, eingehender zu behandeln, wäre nur zu bemerken, dass es bis jetzt an genügenden experimentellen Tatsachen mangelt, welche, miteinander koordinierend und die verschiedenen physiko-chemischen Faktoren (durch die sich die Einwirkung der Neutralsalze kundgibt) zu einem Ganzen verbindend, uns dadurch die Möglichkeit geben würden, eine streng funktionelle Abhängigkeit dieser Faktoren voneinander zu erkennen, folglich das Wesen der Sache aufzuhellen und endgültig bei der einen oder anderen theoretischen Anschauung stehen zu bleiben.

II. Eigene Untersuchungen.

Bei dem Stand der Frage, welcher soeben angedeutet wurde, scheint die Untersuchung der einfachsten binären Elektrolyten und ebensolcher Neutralsalze am zweckmässigsten und vorteilhaftesten.

Wie bekannt, ist die Wasserstoffelektrode in experimenteller Beziehung eine der zuverlässigsten.

Zu meinen Untersuchungen wählte ich HBr-Lösungen verschiedener Konzentrationen, d. h. mit verschiedenen aktiven Massen von H-Ionen.

Die Neutralsalze, die ich den *HBr*-Lösungen zuführte, bilden ihrer Fähigkeit zur Hydratation nach, etwa die Reihenfolge:

$$\underset{\text{nicht hydratisierend}}{KNO_3,\ KCl,\ KBr;} \qquad \underset{\text{hydratisierend.}}{NaCl,\ LiCl,\ LiBr}$$

KBr und *LiBr* sind besonders interessant wegen des Vorhandenseins eines mit dem Grundelektrolyten gemeinsamen Anions (Br'). Die Konzentration der Neutralsalze wurde mit gleichmässigen Intervallen bis zur Sättigung durchgeführt.

Experimentelle Bemerkungen. Die aussergewöhnlichen Verhältnisse dieser letzten Jahre[1]), welche sich bei der Arbeit im Laboratorium sehr fühlbar machten, nicht selten den Mangel an den allernötigsten Präparaten und Apparaten, sowie die Notwendigkeit bedingten, vieles eigenhändig zu schaffen, haben die Arbeit etwas verzögert und mich verhindert, die geplante Arbeit beizeiten in vollem Masse auszuführen.

Die Messung des Potentials der Wasserstoffelektrode wurde im Verhältnis zur Kalomelnormalelektrode ausgeführt. Elektroden aus mit einer dünnen Schicht von Platinschwarz bezogenem Platinblech[2]) wurden sorgfältig mit Wasserstoff (vorläufig elektrolytisch) bis zum konstanten Potential gesättigt. Die H_2-Atmosphäre um die Elektrode herum wurde nicht mittels stationärer Sättigung des die Elektrode umgebenden Raumes unterhalten (wie frühere Forscher taten), sondern, wie jetzt allgemein gebräuchlich ist, mittels Durchleiten eines beständigen Wasserstoffstromes durch ein entsprechend konstruiertes Gefäss für die Messungen. Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese Methode grosse experimentelle Vorzüge bei Vorhandensein einer Serie von Messungen besitzt. Die Reinigung des H_2 (aus einem Kipp-Apparat) geschah mittels Durchleiten desselben durch 1. eine starke Alkali (*NaOH*)-Lösung, 2. eine starke $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösung, 3. eine schwach angesäuerte konzentrierte $KMnO_4$-Lösung, 4. eine alkalische Pyrogallol-Lösung und 5. destilliertes Wasser. Dieses System liefert unbedingt reinen H_2.

Als Messungsmethode benutzte ich, wie üblich, das Poggendorfsche Kompensationsverfahren mit einem Kapillarelektrometer vom Ostwaldschen Typus (vertikales Kapillarrohr mit ovalem Querschnitt). Als Normalmass der elektromotorischen Kraft diente ein mit dem Clarkschen Element (geprüft in der Physik.-techn. Reichsanstalt) verglichenes Cadmiumnormalelement.

Was nun die Ausgangspräparate anbelangt, so hatte ich: *HBr* der Firma C. A. F. Kahlbaum — eine bei 0° gesättigte wässerige Lösung; Spuren des durch die Zeit ausgeschiedenen *Br* wurden durch fraktionierte Destillation (bei Gegenwart von rotem Phosphor) in einem H_2-Strom entfernt. Neutralsalze: *KCl*-Präparat von Kahlbaum

---

[1]) Die untenstehenden experimentellen Daten wurden in den Jahren 1920 bis 1921 erhalten.

[2]) Mit Palladium bezogene Goldelektroden sind bei der Arbeit vorzuziehen. Da Diffusion im Innern der Elektrode, was bei Platin der Fall ist, fehlt, so wird die Sättigung rascher erreicht und der Gleichgewichtszustand in der Elektrode stabiler. Letzteres wird auch durch die bedeutend grössere Löslichkeit des Wasserstoffes im Palladiumschwarz begünstigt. Solche Elektroden herzustellen, war wegen Mangel an Material nicht möglich. In den jetzigen Untersuchungen mit 1·0 norm. und 0·01 norm. Bromwasserstofflösungen ist dies gelungen.

„zur Analyse" mit Garantieschein; KNO_3 dasselbe; die Präparate von $NaCl$ und KBr wurden durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt und der quantitativen Analyse unterworfen; $LiCl$ und $LiBr$ (geschmolzen) ausserdem auf Anwesenheit von H_2O geprüft.

Die Anordnung der der Messung unterworfenen Ketten entspricht folgendem Schema:

$\overset{-}{H_2}$	0·1 norm. HBr + Neutralsalz	KCl 1·0 norm. 1·75 „ 3·5 „	1·0 norm. KCl, Hg_2Cl_2	$\overset{+}{Hg}$

Die Messung solcher Ketten führt theoretisch zur Konzentrationskette:

$$H_2 \parallel \text{0·1 norm. } HBr + \text{Neutralsalz} \mid KCl \mid \text{0·1 norm. } HBr \parallel H_2,$$

aber eine solche besitzt, vom experimentellen Standpunkt aus, grossen Mangel.

Was die Elimination des Diffusionspotentials der Kette anbetrifft, so ist diese Frage bislang experimentell noch nicht gelöst in Ermangelung eines allgemeinen Verfahrens, welches die Diffusionspotentiale faktisch bis auf Null bringen würde[1]).

Ich benutzte N. Bjerrums Methode[2]), nach welcher als Zwischenflüssigkeiten gesättigte (3·5 norm.) und halbgesättigte (1·75 norm.) Chlorkaliumlösungen in die Kette eingeschaltet werden. Nehmen wir nach Bjerrum an, dass zwischen den übrigbleibenden Diffusionspotentialen die einfache Abhängigkeit besteht, dass der Rest des Diffusionspotentials beim Einschalten halbgesättigter KCl-Lösung (1·75 norm.) doppelt so gross ist, wie bei Einschalten einer gesättigten KCl-Lösung (3·5 norm.), so können wir vermittels linearer Extrapolation das Diffusionspotential eliminieren. Aber es muss darauf hingewiesen werden, dass die theoretisch von Bjerrum für schwache Lösungen (von den Planckschen Formeln ausgehend) abgeleitete Methode, und für solche auch experimentell kontrolliert, in ihrer Anwendung auf konzentrierte Lösungen einiger Vorsicht bedarf. Jedenfalls können nicht alle Zahlen als ganz frei von Diffusionspotentialen angesehen werden. Die Berechnung dieser letzteren aber nach theoretischen Formeln kann nicht immer durchgeführt werden, weil Zahlenangaben fehlen, welche sich auf die

[1]) Die früher ziemlich oft angewandte Methode Bugarskys [Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 145 (1897)], nämlich Sättigung beider sich berührender Elektrolyten mit diesem oder jenem Salz, setzt, genau genommen, voraus, dass die Neutralsalze keinen Einfluss auf den Ionenzustand haben.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 428 (1905).

I. Das Neutralsalz KNO_3.

Zusammenfassung der Messungen der Kette:

H_2 || 0·1 norm. $HBr + KNO_3$ | KCl 1·0 norm. / 1·75 „ / 3·5 „ | 1·0 norm. KCl, Hg_2Cl_2 || Hg

Konzentration des Neutralsalzes (Mol/Liter)	Experimentelle elektromotorische Kraft (Volt) mit Zwischenflüssigkeiten:			Extrapolierter Wert	
	1·0 n. KCl	1·75 n. KCl	3·5 n. KCl	E	Differenzen (Millivolt)
	ε	E_1	E_2		
0	0·3556	0·3539	0·3513	0·3487	—
0·4	—	0·3537	0·3517	0·3497	(+1·0)
0·8	—	0·3499	0·3469	0·3439	4·8
1·2	—	0·3456	0·3426	0·3396	9·1
1·6	—	0·3426	0·3402	0·3378	10·9
2·0	0·3432	0·3393	0·3377	0·3361	12·6

II. Das Neutralsalz KCl.

Zusammenfassung der Messungen der Kette:

H_2 || 0·1 norm. $HBr + KCl$ | KCl 1·0 norm. / 1·75 „ / 3·5 „ | 1·0 norm. KCl, Hg_2Cl_2 || Hg

Konzentration des Neutralsalzes (Mol/Liter)	Experimentelle elektromotorische Kraft (Volt) mit Zwischenflüssigkeiten:			Extrapolierter Wert	
	1·0 n. KCl	1·75 n. KCl	3·5 n. KCl	E	Differenzen (Millivolt)
	ε	E_1	E_2		
0	0·3564	0·3539	0·3513	0·3487	—
0·75	—	0·3503	0·3503	0·3503	(+1·6)
1·5	—	0·3437	0·3431	0·3425	6·2
2·25	—	0·3382	0·3381	0·3380	10·7
3·0	—	0·3313	0·3305	0·3297	19·0
3·75	0·3290	0·3278	0·3268	0·3258	22·9

III. Das Neutralsalz *KBr*.

Zusammenfassung der Messungen der Kette:

H_2	0·1 norm. $HBr + KBr$	KCl 1·0 norm. 1·75 „ 3·5 „	1·0 norm. KCl, Hg_2Cl_2	Hg

Konzentration des Neutralsalzes (Mol/Liter)	Experimentelle elektromotorische Kraft (Volt) mit Zwischenflüssigkeiten:			Extrapolierter Wert	
	1·0 n. KCl	1·75 n. KCl	3·5 n. KCl	E	Differenzen (Millivolt)
	ε	E_1	E_2		
0	0·3554	0·3540	0·3515	0·3490	—
0·5	—	0·3495	0·3478	0·3461	2·9
1·0	—	0·3452	0·3446	0·3440	5·0
2·0	—	0·3355	0·3347	0·3339	15·1
3·0	—	0·3226	0·3222	0·3218	27·2
4·0	—	0·3123	0·3123	0·3123	36·7

IV. Das Neutralsalz *NaCl*.

Zusammenfassung der Messungen der Kette:

H_2	0·1 norm. $HBr + NaCl$	KCl 1·0 norm. 1·75 „ 3·5 „	1·0 norm. KCl, Hg_2Cl_2	Hg

Konzentration des Neutralsalzes (Mol/Liter)	Experimentelle elektromotorische Kraft (Volt) mit Zwischenflüssigkeiten:			Extrapolierter Wert	
	1·0 n. KCl	1·75 n. KCl	3·5 n. KCl	E	Differenzen (Millivolt)
	ε	E_1	E_2		
0	0·3560	0·3532	0·3512	0·3492	—
1·0	—	0·3423	0·3417	0·3411	8·1
2·0	—	0·3302	0·3293	0·3284	20·8
3·0	—	0·3179	0·3175	0·3171	32·1
4·0	—	0·3026	0·3034	0·3026	46·6
5·0	0·2890	0·2910	0·2910	0·2910	58·2

V. Das Neutralsalz *LiCl*.

Zusammenfassung der Messungen der Kette:

H_2 || 0·1 norm. $HBr + LiCl$ | KCl 1·0 norm. 1·75 „ 3·5 „ | 1·0 norm. KCl, Hg_2Cl_2 || Hg

Konzentration des Neutralsalzes (Mol/Liter)	Experimentelle elektromotorische Kraft (Volt) mit Zwischenflüssigkeiten:			Extrapolierter Wert	
	1·0 n. KCl	1·75 n. KCl	3·5 n. KCl	E	Differenzen (Millivolt)
	ε	E_1	E_2		
0	0·3550	0·3531	0·3507	0·3483	—
0·5	—	0·3444	0·3425	0·3406	7·7
1·0	—	0·3368	0·3366	0·3364	11·9
2·0	—	0·3205	0·3206	0·3207	27·6
4·0	—	0·2861	0·2869	0·2877	60·6
6·0	—	0·2467	0·2474	0·2481	100·2
8·0	—	0·2044	0·2063	0·2082	140·1
10·0	—	0·1632	0·1646	0·1660	182·3
12·0	—	0·1286	0·1286	0·1286	219·7

VI. Das Neutralsalz *LiBr*.

Zusammenfassung der Messungen der Kette:

H_2 || 0·1 norm. $HBr + LiBr$ | KCl 1·0 norm. 1·75 „ 3·5 „ | 1·0 norm. KCl, Hg_2Cl_2 || Hg

Konzentration des Neutralsalzes (Mol/Liter)	Experimentelle elektromotorische Kraft (Volt) mit Zwischenflüssigkeiten:			Extrapolierter Wert	
	1·0 n. KCl	1·75 n. KCl	3·5 n. KCl	E	Differenzen (Millivolt)
	ε	E_1	E_2		
0	0·3559	0·3539	0·3513	0·3487	—
0·5	—	0·3439	0·3423	0·3407	8·0
1·0	—	0·3378	0·3364	0·3350	13·7
2·0	—	0·3196	0·3200	0·3204	28·3
4·0	—	0·2873	0·2878	0·2883	60·4
6·0	—	0·2417	0·2422	0·2427	106·0
8·0	—	0·2054	0·2059	0·2064	142·3
10·0	—	0·1550	0·1550	0·1550	193·7

Beweglichkeit der Ionen in starken Lösungen beziehen. Natürlich würde diese Berechnung an sich selbst die Zulassung der Unabhängigkeit des elektrolytischen Zustandes der Elektrolyten voneinander voraussetzen.

In den vorstehenden Tabellen (S. 198—200) sind die bisher erhaltenen Resultate der Grundversuche mit Bromwasserstofflösungen (Konzentration 0·1 norm.) zusammengestellt.

Indem ich mich an die Beschlüsse des Berliner Kongresses halte, führe ich direkt die durch Messung ermittelten Werte für die Kombination der Wasserstoffelektrode mit der Kalomel-Normalelektrode an. (Der Einfachheit halber ist das Zeichen überall fortgelassen.)

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur zwischen 16—18° C. ausgeführt.

Meine Messungen des Ausgangspotentials (ohne Neutralsalze) habe ich übrigens mit D. Mac Intoshs Angaben[1]) verglichen. Für die Kombination der Wasserstoffelektrode in 0·1 norm. Bromwasserstofflösung mit der Kalomel-Normalelektrode, d. h. für die Kette:

$$H_2 \parallel 0{\cdot}1 \text{ norm. } HBr \mid 1{\cdot}0 \text{ norm. } KCl \mid 1{\cdot}0 \text{ norm. } KCl,\ Hg_2Cl_2 \parallel Hg$$

gibt genannter Autor den Wert 0·356 Volt an. Der Mittelwert aus allen meinen sechs Serien von Versuchen ist = 0·3557 Volt.

Zusammenfassung.

Eine Übersicht des experimentellen Materials führt zu folgenden allgemeinen Schlüssen:

1. Der Einfluss der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode macht sich in der Richtung der Vergrösserung desselben geltend und wächst parallel mit der Konzentration der Neutralsalze an. Nur für die Salze KNO_3 und KCl beobachtet man bei schwachen Konzentrationen (0·4 norm. und 0·75 norm.) eine geringe Abweichung in der entgegengesetzten Richtung; im übrigen wächst das Potential mit der Konzentration an.

2. Bei äquivalenten Konzentrationen der Neutralsalze wächst dieser Einfluss parallel mit deren Fähigkeit zur Bildung von Hydraten (*NaCl, LiCl, LiBr*). (Zu einem analogen Schluss gelangte auch A. N. Sachanov auf Grund seiner Versuche mit Salz- und Essigsäure in Gegenwart von $LiCl$ und $CaCl_2$.)

---

[1]) The Journ. of Phys. Chemistry 1898, S. 284.

3. Salze mit einem dem Grundelektrolyten gleichnamigen Anion, wie *KBr* und *LiBr*, bieten das besondere Interesse, dass ihr Einfluss stärker ist als der der entsprechenden Salze *KCl* und *LiCl*.

Indem ich in dieser kurzen Mitteilung von einer detaillierten mathematischen Bearbeitung und einer theoretischen Deutung der angeführten Tatsachen Abstand nehme, da die experimentellen Untersuchungen von Lösungen verschiedener Konzentration fortgesetzt werden, will ich nur auf eine experimentelle Tatsache hinweisen, deren Vorhandensein ich vom Beginn der Arbeit an voraussah.

Besitzen die Neutralsalze wirklich einen Einfluss (direkten oder indirekten) auf den Ionenzustand, so muss dieser Einfluss für solche Verbindungen, wie *HBr* und besonders *HJ*, welche sich mit Ausscheidung von freiem Br_2 oder J_2 verhältnismässig leicht zersetzen, sich auf irgendeine Weise in betreff der Geschwindigkeit der Zersetzung geltend machen.

Letzteres wurde bei meinen speziellen vorläufigen Versuchen in bezug auf *HBr*-Lösungen bei Oxydation durch *O* unter Lichteinwirkung beobachtet, wobei sich zeigte, dass die Geschwindigkeit der Zersetzung (unter sonst gleichen Bedingungen) von der Konzentration der Neutralsalze in einer gewissen Abhängigkeit steht. Eine genaue kinetische Untersuchung dieses Vorgangs (eine der nächsten Aufgaben meiner Untersuchungen) muss neue Tatsachen liefern und mit ihnen vielleicht bestimmtere theoretische Anschauungen in dem Gebiet der „Wirkung der Neutralsalze“ — einer ihrem Wesen nach unbedingt komplexen Erscheinung, und zwar von additiver Natur.

Zum Schluss halte ich es für meine angenehme Pflicht, meinen tiefsten Dank dem Herrn Professor Dr. I. A. Kablukov, Direktor des Laboratoriums der anorg. und physik. Chemie an der I. Staatl. Universität zu Moskau, auszudrücken, dessen liebenswürdigem Beistand ich die Möglichkeit, diese Untersuchung experimentell auszuführen, verdanke.

Moskau, 1922.

Über die chemischen Konstanten der Sättigungsgleichungen.

Von

E. Wertheimer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 12. 22.)

Einleitung.

In der charakteristischen Funktion

$$\Phi = S - \frac{U + pv}{T},$$

die bei Druck und Temperatur als unabhängigen Variablen das Verhalten einer Substanz völlig bestimmt[1]), treten zwei Konstanten (a und b) auf, wie z. B. aus der Form für ein ideales Gas

$$\Phi = c_p \ln T - R \ln p + a - \frac{b}{T}$$

ersichtlich ist[2]). Die Entropiekonstante a steht mit der Nernstschen chemischen Konstante i durch die Gleichung

$$a = Ri$$

in Zusammenhang. Die Energiekonstante b bezeichnet die als „unveränderlich gedachte innere Energie der ruhenden Molekeln“[3]), die bereits im absoluten Nullpunkt vorhanden ist. Der Untersuchung dieser beiden Konstanten, die in den Sättigungsgleichungen eine wichtige Rolle spielen, ist die nachfolgende Arbeit gewidmet.

---

[1]) Vgl. M. Planck, Thermodynamik, VI. Aufl., S. 271. Bezeichnungen wie bei Planck, jedoch beziehen wir die betreffenden Grössen stets auf ein Mol.

[2]) M. Planck, Thermodynamik, VI. Aufl., Gleichung (267).

[3]) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, II. Aufl., S. 127 und S. 131.

Es stehen nun, wie der Verfasser kürzlich gezeigt hat[1]), bei Sättigungsproblemen zwei verschiedene Untersuchungsmethoden zur Verfügung.

Die eine ist die übliche des thermodynamischen oder statistischen Gleichgewichtes zwischen zwei koexistierenden Phasen, die andere ist die — bisher noch nicht benutzte — Methode der Betrachtung einer isolierten gesättigten Phase. Die Berechtigung dieser letzteren Betrachtungsweise wurde aus der Erfahrungstatsache hergeleitet, dass es möglich ist, eine isolierte gesättigte Phase experimentell herzustellen, indem man Dampf und Kondensat durch eine feste Scheidewand voneinander trennt, und dass alsdann jede der beiden Phasen für sich weiter existenzfähig ist. Die Eigenschaften einer solchen isolierten Phase müssen sich demnach durch Grössen bestimmen lassen, die sich auf den Zustand der Phase selbst beziehen.

Bei dieser Betrachtungsweise wird offenbar die Konstante b in einer prinzipiell anderen Form in den Gleichungen erscheinen, als bei Gleichgewichtsproblemen. Bei letzteren tritt, ob es sich nun um eine einzige Substanz in zwei Phasen oder um zwei (chemisch aufeinander reagierende) Substanzen in einer Phase handelt, zumeist die Differenz $b - b'$ auf. Sie besitzt die Bedeutung der Verdampfungswärme bzw. Reaktionswärme im absoluten Nullpunkt[2]). Diese Grösse hat bei einer isolierten gesättigten Phase einer chemisch homogenen Substanz keinen Sinn, da sie keine Zustandsgrösse des betrachteten Systems darstellt. An ihre Stelle tritt die Energiekonstante b bzw. b' selbst, also die innere Energie der Molekeln. Sie ist dann ihrem absoluten Betrage nach ebenso festzulegen, wie es jetzt bei der Entropie gemäss dem Nernstschen Wärmesatz üblich ist[3]).

Entsprechend den vorstehenden Ausführungen wird zur Diskussion der Energiekonstante b die Betrachtung einer isolierten Phase erforderlich sein. Zunächst setzen wir jedoch zwei koexistierende Phasen voraus und untersuchen einige Dampfdruckformeln, in denen hauptsächlich die Entropiekonstante in einfacher Form in Erscheinung tritt. Es wird dabei auf Dimensionalbetrachtungen besonderer Wert gelegt.

Um Missverständnisse zu vermeiden, sei noch bemerkt, dass im folgenden unter einer „chemischen Konstante“ nicht nur die spezielle

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Physik **10**, 252 (1922).

[2]) Vgl. z. B. M. Planck, Thermodynamik, S. 281, 283 und 225. Vgl. auch Kapitel I, 2.

[3]) Vgl. M. Planck, loc. cit., S. 273.

Nernstsche Grösse, sondern dem Wortlaut nach auch jede andere chemische Grösse verstanden wird, die in physikalischen Gleichungen als Konstante erscheint.

I. Koexistenz zweier Phasen.

1. Die chemischen Konstanten der Dampfdruckformel bei Ableitung aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung.

Das praktisch wichtigste und deshalb auch am meisten untersuchte Sättigungsproblem lautet, eine Beziehung zwischen dem Sättigungsdruck und der Siedetemperatur aufzusuchen, die bekanntlich in zwei koexistierenden Phasen den gleichen Wert besitzen. Dies ist in einfacher Weise mittels der aus dem thermodynamischen Gleichgewicht abgeleiteten Clausius-Clapeyronschen Gleichung möglich. Man gelangt hierbei zu mehreren chemischen Konstanten, die im nachstehenden diskutiert werden sollen.

a) Die Troutonsche, van der Waalssche und Düringsche Konstante.

Geht man von der Clausius-Clapeyronschen Formel[1])

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda}{p(v-v')} \cdot \frac{dT}{T} \tag{1}$$

aus, so kann man offenbar diese Differentialgleichung integrieren und hierdurch eine Dampfdruckformel erhalten, wenn man den Ausdruck $\frac{\lambda}{p(v-v')}$ als Funktion von T darstellt. Da sowohl λ als auch $p(v-v')$ reine Temperaturfunktionen sind, so ist dies prinzipiell durch eine Reihenentwicklung möglich. Es hat sich gezeigt, dass bereits der einfache, allerdings mit der Erfahrung nicht völlig verträgliche Ansatz, der nur ein einziges Glied einer Reihe enthält[2]):

$$\frac{\lambda}{p(v-v')} = \frac{\alpha}{T} \ (\alpha = \text{konst.}), \tag{2}$$

zu einer in einem beschränkten Intervall recht brauchbaren Formel führt[3]). Verbindet man (1) mit (2) und integriert, so erhält man

$$\ln p = -\frac{\alpha}{T} + i. \tag{3}$$

---

[1]) Bezeichnungen wie bei W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 108, Halle 1918.

[2]) Vgl. W. Nernst, loc. cit., Gleichungen (80) und (82), wo drei Glieder der Reihe dargestellt werden.

[3]) Vgl. jedoch den Anfang des nächsten Kapitels.

Um die durch die Integration zerstörte Dimensionsgleichheit der beiden Seiten wiederherzustellen, setzt man

$$i = i_1 + \ln i_2$$

und bekommt

$$\ln \frac{p}{i_2} = i_1 - \frac{a}{T}, \tag{3a}$$

wo i_2 die Dimension eines Druckes, i_1 die Dimension einer Zahl hat.

Als untere Integrationsgrenze wählt man zumeist entweder den Atmosphärendruck p_N oder den kritischen Druck p_k. Im ersteren Fall wird

$$i_2 = p_N = 1 \text{ Atm.}, \ln i_2 = 0, T = T_N,$$

ferner nach Gleichung (2) und (3a) und Benutzung der Gasgleichung

$$i_1 = \frac{a}{T_N} = \frac{\lambda_N}{p_N(v - v')} = \frac{\lambda_N}{RT_N} \text{ (angenähert)}$$

und nach der Troutonschen Regel für normale Substanzen[1]) bei Briggschen Logarithmen

$$\frac{i_1}{2{\cdot}3} = \frac{\lambda_N}{2{\cdot}3\,RT_N} = \frac{22}{2{\cdot}3 \cdot 1{\cdot}985} = 4{\cdot}8 \text{ (angenähert)}.$$

Die Gleichung (3a) schreibt sich demnach[2])

$$\log p = 4{\cdot}8 \left\{1 - \frac{T_N}{T}\right\}. \tag{3b}$$

Im zweiten Fall ergibt sich auf Grund einer empirischen Gesetzmässigkeit bei der kritischen Temperatur die bekannte van der Waalssche Formel ($f = 3$ für normale Substanzen)[3]):

$$\log \frac{p}{p_k} = 3 \left\{1 - \frac{T_k}{T}\right\}. \tag{3c}$$

Da für viele Substanzen[4])

$$\frac{T_N}{T_k} = 0{\cdot}6 \text{ (angenähert)}$$

und demnach

$$4{\cdot}8\,T_N = 3\,T_k \text{ (angenähert)},$$

[1]) $\frac{\lambda_N}{T_N} = 22$, vgl. W. Nernst, loc. cit., S. 111.

[2]) Vgl. z. B. van Liempt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **114**, 105—116 (1920); ferner F. Henning, Temperaturmessung, S. 276, Braunschweig 1915; ferner die ähnliche Unwinsche Formel, für die nach Henglein $i_1 = 4{\cdot}6222$ zu setzen ist; vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 3 (1921).

[3]) Vgl. J. P. Kuenen, Zustandsgleichungen, S. 100—102 und 139 ff.

[4]) Vgl. W. Nernst, loc. cit., S. 117.

so ergeben die Gleichungen (3b) und (3c) dann angenähert gleiche Resultate, wenn angenähert

$$1{\cdot}8 + \log p_N = \log 63 \text{ Atm.} = \log p_k,$$

d. h. wenn der kritische Druck nicht allzuweit von 63 Atm. entfernt ist[1]).

Schreibt man die Gleichung (3b) in der bei Henning (loc. cit.) angegebenen Form:

$$T = T_N \cdot \frac{1}{1 - \frac{1}{4{\cdot}8} \log p},$$

so ist ersichtlich, dass der Quotient der rechten Seite für gleiche Drucke p bei allen (normalen) Substanzen den gleichen Wert besitzt. Es gilt demnach für zwei Medien (1 und 2) bei gleichem p:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{(T_N)_1}{(T_N)_2} = \frac{(T - T_N)_1}{(T - T_N)_2} = q = \text{konst.} \qquad (3\text{d})$$

Dies ist das Dühringsche Gesetz der konstanten Siedepunktsdifferenzen (q = Dühringsche Konstante)[2]).

Wir wollen nun untersuchen, was die vorstehenden Gleichungen (3b), (3c) und (3d) über die chemischen Konstanten aussagen.

Bezüglich der Konstanten $i = \frac{a}{R}$ behaupten sie, dass diese bei allen (normalen) Substanzen den gleichen universellen Wert besitzt (4·8 bzw. 3). Das ist mit der Erfahrung nicht verträglich, wie sich aus den empirisch stets vorhandenen Abweichungen von der Troutonschen Regel und von der van der Waalsschen Gleichung zeigt. Die Troutonsche und van der Waalssche Konstante stellen demnach nur einen Idealwert dar, dem sich die individuelle Entropiekonstante i der verschiedenen Medien mehr oder weniger nähert[3]).

Bezüglich der Konstanten (b bzw. $b - b' = \lambda_0$) machen die Gleichungen (3) bis (3b) auf eine Gesetzmässigkeit aufmerksam, die hier allerdings nicht beim absoluten Nullpunkt, sondern bei der normalen Siedetemperatur dargestellt wird. Es soll der Quotient aus Verdampfungswärme und Siedetemperatur bei den (normalen) Substanzen ein und denselben Wert besitzen. Wenn nun auch diese (Troutonsche) Regel

---

[1]) Die Gleichung (3b) nimmt übereinstimmende Zustände verschiedener Substanzen bei gleichen absoluten Drucken, die Gleichung (3c) bei gleichen reduzierten Drucken an.

[2]) Neuerdings von C. v. Rechenberg sehr ausführlich untersucht. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 154 (1920). Das Gesetz lässt sich übrigens auch aus anderen Dampfdruckformeln ableiten. Vgl. z. B. Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 693 (1919).

[3]) Vgl. A. Byk, Ann. d. Physik **66**, 180 (1921); W. Nernst, loc. cit., Gleichung (90).

mit guter Annäherung nur bei chemisch ähnlichen Substanzen gilt, so deutet sie doch auf eine bestimmte, jedoch einstweilen nicht näher zu erklärende Gesetzmässigkeit der Differenz $b - b'$ hin, die mit dem Übergang einer Substanz in den dampfförmigen Zustand verbunden ist.

Was nun ferner die Dimensionen der chemischen Konstanten anbetrifft, so tritt uns die Energiekonstante ohne weiteres in der richtigen Dimension entgegen. Bei der Entropiekonstanten liegt dagegen die Sache ganz anders.

Mathematisch betrachtet ist die Konstante i eine Integrationskonstante. Sie ermöglicht es auch, die Integralgleichung in den Dimensionen wieder homogen zu erhalten. Deshalb wurde gesetzt

$$i = i_1 + \ln i_2 = [\text{Zahl}] + [\ln \text{Druck}].$$

Bei der Gleichung (3b) wurde

$$\ln i_2 = \ln 1\,\text{Atm.} = 0$$

und demnach

$$i = i_1 = 2{\cdot}3 \cdot 4{\cdot}8 = 11 \cdot = [\text{Zahl}]. \tag{4}$$

Bei der Gleichung (3c) setzte man

$$i = 2{\cdot}3 \cdot 3 + \ln p_k = [\text{Zahl}] + [\ln \text{Druck}]. \tag{4a}$$

Man kann ferner noch setzen:

$$i = \ln e^{11}\,\text{Atm.} = [\ln \text{Druck}], \tag{4b}$$

und versteht dann unter i den Logarithmus desjenigen Druckes, bei dem die Konstante der rechten Seite der Gleichung (3b) verschwindet[1]. Es ist lediglich Definitionssache, welche Grösse man als chemische Konstante der Dampfdruckformel bezeichnen und welche Dimension man ihr zuerkennen will. Es sind aber die hier auftretenden Dimensionen nicht etwa durch die Dimension der Entropiekonstanten, sondern nur durch das gerade behandelte Problem bestimmt, wie aus folgendem leicht ersichtlich ist.

Es ist eine Eigentümlichkeit des Sättigungszustandes, dass sich eine jede Zustandsgrösse als Funktion einer jeden anderen Zustandsgrösse, beispielsweise als reine Temperaturfunktion, darstellen lässt. Anstatt des Dampfdruckes kann man z. B. die Konzentration ξ wählen. Dann wird die chemische Konstante bei einem idealen Gas[2]

$$i' = i - \ln R = i_1 + \ln \frac{i_2}{R} = [\text{Zahl}] + [\ln \text{cm}^{-3}],$$

[1] $\ln \frac{p\,\text{Atm.}}{e^{11}\,\text{Atm.}} = -\frac{\alpha}{T} = -\frac{\lambda_N}{RT}$. Vgl. später Gleichung (5b).

[2] Vgl. W. Nernst, loc. cit., S. 101.

also von ganz anderer Dimension als in der Dampfdruckformel. Wählt man allgemein zwei beliebige Zustandsgrössen (X und Y), entwickelt Y, wie stets möglich in eine Reihe nach Potenzen von X:

$$Y = a + bX + cX^2 + \cdots,$$

so wird man, wenn Y und X verschiedene Dimensionen haben, die Gleichung auf die Form

$$Y = Y_0 \{\alpha + \beta X + \gamma X^2 + \cdots\}$$

zu bringen und die Koeffizienten von X so zu dimensionieren haben, dass jedes Glied der Klammer dimensionslos wird, wie es z. B. recht augenfällig in der Gleichung (3c) zutage tritt. Da nun in jeder derartigen Sättigungsgleichung die Entropiekonstante irgendwie erscheinen muss, so wird sich ihre Dimension dem jeweils behandelten Problem anzupassen haben[1]). Nötigenfalls ist dies durch Hinzunahme von geeigneten universellen Konstanten zu erreichen[2]).

b) Die Nernstsche chemische Konstante.

Während im vorigen Kapitel die Frage zur Diskussion stand, ob die chemische Konstante i für verschiedene (normale) Substanzen den gleichen universellen oder für jede Substanz einen individuellen Wert besitzt, soll jetzt untersucht werden, ob für eine gegebene Substanz der einfache Ansatz (2) und die daraus gewonnenen Gleichungen (3b) und (3c) den tatsächlichen Verlauf der Dampfdruckkurven wiedergeben, was zur quantitativen Bestimmung der Konstante i notwendig ist.

Der Ansatz (2) lautete:

$$\frac{\lambda}{p(v - v')} = \frac{\alpha}{T} \quad (\alpha = \text{konst.}).$$

Nun ist jedoch bei grossem Dampfvolumen sehr angenähert

$$p(v - v') = RT,$$

demnach

$$\frac{\lambda}{p(v - v')} = \frac{\lambda}{RT}.$$

In der Gleichung (2) liegt, wie man sieht, die Annahme, dass die Verdampfungswärme in dem Gebiet grosser Volumen konstant ist, was der Erfahrung widerspricht. Hieraus ist zu entnehmen, dass sowohl die Gleichung (3b) als auch die Gleichung (3c) für keine einzige

[1]) Will man nicht Y, sondern etwa $\ln Y$ als Funktion von X darstellen, wie oben $\ln p$, so ist auch das noch zu berücksichtigen.

[2]) Vgl. weiter unten die theoretische chemische Konstante.

Substanz streng richtig sein kann. Der Fehler wird vermieden bei dem von Nernst benutzten Näherungsansatz[1]):

$$\frac{\lambda}{p(v-v')} = \frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\beta}{R} - \frac{\varepsilon T}{R}, \tag{2a}$$

woraus sich durch Integration der Gleichung (1)

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\beta}{R}\ln T - \frac{\varepsilon T}{R} + i \tag{5}$$

ergibt. Hierin ist jetzt i die spezielle, von Nernst als „chemische Konstante" bezeichnete Grösse. Setzt man wiederum

$$i = i_1 + \ln i_2,$$

so wird, da Nernst als untere Integrationsgrenze die normale Siedetemperatur wählt,

$$\ln i_2 = \ln 1\,\text{Atm.} = 0,\ T = T_N$$

und

$$i = i_1 = \frac{\lambda_0}{RT_N} - \frac{\beta}{R}\ln T_N + \frac{\varepsilon T_N}{R}. \tag{5a}$$

Fragt man nun nach der Dimension von i, so kann man entweder, wie zulässig

$$[T] = [\text{Zahl}]$$

oder nach dem Gebrauch der Strahlungstheorie

$$[T] = [\text{Grad}]$$

dimensionieren. Da nach Nernst auf Grund der Erfahrung der in letzterem Fall erforderliche theoretische Wert $\frac{\beta}{R} = \frac{5}{2}$ angezweifelt werden muss, und auch tatsächlich durch einen kleineren $1{\cdot}75 = \frac{7}{4}$ ersetzt wird[2]), so dürfte (wenigstens wenn man an einem von $\frac{5}{2}$ abweichenden Wert festhält) die Dimensionierung

$$[T] = [\text{Zahl}],\quad [R] = [\text{Energie}]$$

vorzuziehen sein. Alsdann bleibt das im vorigen Kapitel über die Dimension der Konstanten i Gesagte unverändert bestehen, und es ändern sich nur die Zahlenwerte der Gleichungen (4).

Die „konventionelle" chemische Konstante ist ein Zahlenwert, der durch die Gleichung (5a) dargestellt wird[3]).

---

[1]) Vgl. loc. cit., Gleichung (80) und (82).

[2]) Loc. cit., S. 109. Vgl. auch das nächste Kapitel.

[3]) Vgl. W. Nernst, loc. cit., S. 112. Die betreffenden Zahlen sind für Briggsche Logarithmen angegeben.

Man kann jedoch gemäss der van der Waalsschen Formel (3c) auch hier eine Reduktion des Druckes auf den kritischen, anstatt auf den normalen Sättigungsdruck vornehmen. Man setzt anstatt der Gleichung (5a)

$$\ln p_k = -\frac{\lambda_0}{RT_k} + \frac{\beta}{R}\ln T_k - \frac{\varepsilon T_k}{R} + i$$

und erhält

$$\ln \frac{p}{p_k} = -\frac{\lambda_0}{R}\left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_k}\right\} + \frac{\beta}{R}\ln\frac{T}{T_k} - \frac{\varepsilon}{R}\{T - T_k\}.$$

Im Zusammenhang hiermit sei auf die merkwürdige Formel von Cederberg hingewiesen, die wohl p_k, aber nicht T_k enthält[1]).

Schliesslich kann man noch gemäss der Gleichung (4b) einen Reduktionsdruck e^i wählen und die Gleichung (5) wie folgt:

$$\ln \frac{p}{e^i} = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\beta}{R}\ln T - \varepsilon T$$

schreiben. Es liegt nahe, hierfür die theoretische chemische Konstante zu benutzen, weil

$$i_{\text{th.}} = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} = [\ln \text{Druck}]^{2}).$$

Demgemäss schreiben wir

$$\ln \frac{p}{e^{i_{\text{th.}}}} = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\beta}{R}\ln T - \varepsilon T + \cdots \qquad (5b)$$

Der betreffende theoretische Druck beträgt nach den Zahlenangaben von Nernst[3])

für Wasserstoff $^1/_{17}$ Atm.,
für Quecksilber 68 Atm.

Für den praktischen Gebrauch erscheint es jedoch empfehlenswert, die theoretisch richtige Gleichung (5b) durch[4])

$$\ln \frac{p\ \text{Atm.}}{1\ \text{Atm.}} = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\beta}{R}\ln T - \frac{\varepsilon T}{R} + \cdots + i_0 + 1{\cdot}5 \ln \frac{M}{1\ \text{Atm.}} \qquad (5c)$$

zu ersetzen und dann die chemische Konstante als dimensionslos zu betrachten, wenn man überhaupt diese Darstellung wählen will.

---

[1]) Vgl. W. Nernst, loc. cit., S. 125—126.

[2]) Wenn k ebenso wie oben R als Energiegrösse dimensioniert wird.

[3]) Loc. cit., S. 151.

[4]) $i = i_0 + 1{\cdot}5 \ln M$. Vgl. W. Nernst, loc. cit., S. 136.

2. Die Entropiekonstante der Dampfdruckformel bei der Ableitung aus der Funktion Φ.

In den vorstehenden Kapiteln wurde verschiedentlich der Ausdruck „Entropiekonstante" gebraucht. Es war aber nicht recht ersichtlich, was für eine Art Zusammenhang zwischen der Nernstschen chemischen Konstante und der Entropie des Zustandes besteht. Dieser Zusammenhang wird durch eine Ableitung der Dampfdruckformel aus der Funktion Φ vermittelt, wobei man von

$$\Phi = S - \frac{U + pv}{T} = c_p \ln T - R \ln p + a - \frac{b}{T} \tag{6}$$

zu dem Resultat

$$\ln p = \frac{c_p}{R} \ln T - \frac{\lambda_0}{RT} + \frac{a}{R} \tag{6a}$$

gelangt. Die von Planck gegebene Ableitung[1]) wird hier mit Rücksicht auf den verfolgten Zweck etwas modifiziert.

Bei Gleichgewicht von Dampf und Kondensat gilt für die charakteristische Funktion:

$$\Phi = \Phi',$$

falls das Molekulargewicht in beiden Phasen das gleiche ist. Der gestrichelte Wert bezieht sich hierbei auf das Kondensat[2]). Es ist demnach

$$S - \frac{U + pv}{T} = S' - \frac{U' + pv'}{T}$$

oder

$$S = \frac{U + pv}{T} - \frac{U' + pv'}{T} + S'.$$

Setzt man nun den Dampf mit Planck als ideales Gas voraus, dessen spezifische Wärme c_p vom absoluten Nullpunkt ab konstant ist, so wird

$$U + pv = cT + b.$$

Ferner ist:

$$U' + pv' = \int_0^T c'_p \, dT + b'.$$

Der Nernstsche Wärmesatz sagt aus, dass:

$$S' = \int_0^T \frac{c'_p}{T} \, dT.$$

---

[1]) Loc. cit., S. 279 ff.

[2]) In Übereinstimmung mit der bereits früher benutzten Nernstschen Schreibweise, während bei Planck gerade die umgekehrte Bezeichnung gebraucht wird.

Weiter ist nach Definition:

$$b - b' = \lambda_0.$$

Demnach kommt:

$$S = c_p + \frac{\lambda_0}{T} - \frac{1}{T}\int_0^T c_p' dT + \int_0^T \frac{c_p'}{T} dT. \tag{6b}$$

Dies ist die Entropie des als ideales Gas vorausgesetzten gesättigten Dampfes. Für hinreichend tiefe Temperaturen darf man die beiden Integrale der Gleichung (6b) vernachlässigen und erhält

$$S = c_p + \frac{\lambda_0}{T}.$$

Für eine zweite, jedoch ebenfalls tiefe „Bezugstemperatur" sei

$$T = T_1, \quad S = S_1.$$

Dann gibt die Gleichung

$$S - S_1 = \frac{\lambda_0}{T} - \frac{\lambda_0}{T_1} \tag{6c}$$

die Entropiedifferenz zweier Zustände des gesättigten Dampfes bei hinreichend tiefen Temperaturen.

Eine zweite Beziehung für die Entropie des Dampfes leitet man aus der Entropiegleichnng des idealen Gases

$$S = c_p \ln T - R \ln p + C \tag{6d}$$

ab. Für die Bezugstemperatur T_1 gilt ebenso

$$S_1 = c_p \ln T_1 - R \ln p_1 + C,$$

demnach

$$S - S_1 = c_p \ln T - c_p \ln T_1 - R \ln p + R \ln p_1 \tag{6e}$$

oder

$$S - S_1 = c_p \ln \frac{T}{T_1} - R \ln \frac{p}{p_1}.$$

Wie man sieht, wird erst durch die Einführung der Bezugstemperatur T_1 die Gleichung in den Dimensionen homogen, was vordem nicht der Fall war[1]). Durch Verbindung von (6c) und (6e) erhält man

$$\ln \frac{p}{p_1} = \frac{c_p}{R} \ln T - \frac{\lambda_0}{RT} - \frac{c_p}{R} \ln T_1 + \frac{\lambda_0}{RT_1}.$$

Wir wählen nun die Bezugstemperatur derartig, dass der ihr entsprechende Druck die Einheit des Druckes in dem benutzten Mass-

[1]) Als Bezugstemperatur ist der Nullpunkt der gasförmigen Substanz nicht brauchbar, da dann die Glieder der Gleichung sämtlich unendlich werden.

system darstellt. Diese Einheit kann z. B. 1 Atm., 1 cm oder 1 mm Hg oder auch 1 Dyne pro qcm betragen. Nimmt man, wie es vielfach geschieht,

$$p = 1\,\text{Atm.},\quad T_1 = T_N,$$

so wird

$$\ln \frac{p\,\text{Atm.}}{1\,\text{Atm.}} = \ln p = \frac{c_p}{R}\ln T - \frac{\lambda_0}{RT} - \frac{c_p}{R}\ln T_N + \frac{\lambda_0}{RT_N}. \tag{6f}$$

Ein Vergleich von (6a) mit (6f) ergibt

$$\frac{a}{R} = \frac{\lambda_0}{RT_N} - \frac{c_p}{R}\ln T_N$$

analog den Ergebnissen des vorigen Kapitels. Den Zusammenhang zwischen der Nernstschen chemischen Konstante i und den Entropiekonstanten a und C der Gleichungen (6a) und (6d) findet man leicht:

$$i = \frac{a}{R} = \frac{C - c_p}{R}.$$

Für die Dimensionen von a und C gilt mit der wegen der Gaskonstante R erforderlichen Änderung dasselbe, was über i in den vorigen Kapiteln gesagt wurde. Beispielsweise hat man in den Entropiegleichungen, die sich auf Grund der Gasgleichung für ein ideales Gas anschreiben lassen:

$$S = c_p \ln T - R\ln p + C$$
$$S = c_v \ln T + R\ln v + C'$$
$$S = c_v \ln p + (c_v + R)\ln v + C''',$$

jedes C in drei verschiedene Teile zu zerlegen, deren Dimensionen sich jeweils nach den dargestellten Zustandsgrössen richten und deren Werte von der unteren Integrationsgrenze abhängen.

Man kann nun noch die beiden Integrale der Gleichung (6b)

$$-\frac{1}{T}\int_0^T c_p'\,dT + \int_0^T \frac{c_p'}{T}\,dT$$

berücksichtigen. Dann schreibt sich die Gleichung (6f)

$$\left.\begin{aligned}\ln p = {} & \frac{c_p}{R}\ln\frac{T}{T_N} - \frac{\lambda_0}{R}\left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_N}\right\} \\ & + \frac{1}{R}\left\{\frac{1}{T}\int_0^T c_p'\,dT - \frac{1}{T_N}\int_0^{T_N} c_p'\,dT - \int_{T_N}^T \frac{c_p'}{T}\,dT\right\}\end{aligned}\right\} \tag{6g}$$

und es ist

$$\frac{a}{R} = i = \frac{\lambda_0}{RT_N} - \frac{c_p}{R} \ln T_N - \frac{1}{RT_N} \int_0^{T_N} c_p' dT + \frac{1}{R} \int_0^{T_N} \frac{c_p'}{T} dT. \quad (6h)$$

Es gelten diese Gleichungen jedoch entsprechend der Voraussetzung ausdrücklich nur für einen Dampf, dessen spezifische Wärme c_p vom absoluten Nullpunkt ab konstant ist[1]).

Vergleicht man die Gleichung (6g) mit der Nernstschen Dampfdruckformel (5), so ist folgendes ersichtlich:

Handelt es sich darum, experimentelle Daten durch eine praktisch brauchbare Dampfdruckformel, wie es die Nernstsche ist, darzustellen, so hat es keinen Zweck, die Konstante β des logarithmischen Gliedes durch einen festen Wert $\frac{5}{2} R$ festzulegen. Denn selbst in dem Fall eines einatomigen Dampfes wird man sich angesichts der dann durch ein lineares Glied von T darzustellenden Integrale besser die freie Verfügung über alle drei Konstanten vorbehalten. Da sich erfahrungsgemäss die Konstanten weitgehend variieren lassen, ohne dass die Brauchbarkeit der Formel hierdurch leidet[2]), wird man auf diese Weise in der Lage sein, den Anschluss an die Erfahrungstatsachen zu verbessern.

3. Die Entropiekonstante der Dampfdruckformel bei Ableitung aus dem statistischen Gleichgewicht.

Über die bisher erhaltenen Resultate hinaus führen die Methoden der statistischen Theorie, die unter Voraussetzung eines einfachen Atommodells von drei Freiheitsgraden eine direkte theoretische Berechnung der Entropiekonstanten gestatten.

Geht man von der Gasgleichung

$$p = \frac{RT}{v} = nkT \quad (7)$$

aus, wo n die Teilchenzahl pro Volumeneinheit und

$$k = \frac{R}{N}$$

die Boltzmannsche Konstante bezeichnet, so erhält man offenbar eine Dampfdruckformel, wenn es gelingt, n als Funktion von T darzustellen. Befindet sich nun der Dampf in Berührung mit dem Kon-

[1]) Vgl. W. Nernst, loc. cit., S. 58.
[2]) Vgl. W. Nernst, loc. cit., S. 112.

densat, so hängt das Verhältnis der Teilchenzahlen in der Volumeneinheit von dem Verhältnis der Energie der Teilchen in den beiden Phasen ab[1]). Bei sehr tiefen Temperaturen, wenn sich nach dem Wärmesatz die spezifische Wärme c_p' der Null nähert, kann man die Energie der Teilchen des Kondensats als unabhängig von der Temperatur betrachten[2]). Es ergibt sich dann das Resultat

$$n = \frac{\sqrt{2\pi m k T^3}}{h^3} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \tag{7a}$$

und durch Verbindung mit (7)

$$p = \frac{\sqrt{2\pi m k T^3}}{h^3} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \cdot kT = \frac{(2\pi m)^{3/2} \cdot k^{5/2}}{h^3} \cdot T^{5/2} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}$$

oder

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} . \tag{7b}$$

Da für ein ideales einatomiges Gas

$$\frac{c_p}{R} = \frac{5}{2},$$

so kommt

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_p}{R} \ln T + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}, \tag{7c}$$

womit gemäss Gleichung (6a) und (6f)

$$\frac{a}{R} = i = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} \cdot k^{5/2}}{h^3} = \frac{\lambda_0}{RT_N} - \frac{5}{2} \ln T_N \tag{7d}$$

numerisch bestimmt ist.

Man hat jedoch auch hier nachträglich die vorgenommenen Vernachlässigungen zu berücksichtigen, um den vollständigen Wert von i zu erhalten. Man entnimmt ihn aus der Gleichung (6h). Es ist

$$\frac{a}{R} = i = \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} \cdot k^{5/2}}{h^3} - \frac{1}{RT_N} \int_0^{T_N} c_p' \, dT + \frac{1}{R} \int_0^{T_N} \frac{c_p'}{T} \, dT \tag{7e}$$

und die Dimension ist

$$[i] = [\text{ln Druck}] + [\text{Zahl}].$$

---

[1]) Wir folgen hier den Ausführungen von K. F. Herzfeld, Physik. Zeitschr. **22**, 186—191, speziell S. 190 (1921); **23**, 95—100 (1922).

[2]) Gleich b' pro Mol, wie im absoluten Nullpunkt. Das Integral des vorigen Kapitels, $\int_0^T c_p' \, dT$ hat keinen merklichen Wert.

Das von T freie Glied [1]), die theoretische chemische Konstante, verdankt diese auffallende Form der logarithmischen Darstellung, wie die Ableitung aus der Gasgleichung zeigt.

Berücksichtigt man, dass die Integrale der Gleichung (7e) mit abnehmender Siedetemperatur immer mehr an Einfluss verlieren, so kann man den Unterschied zwischen der konventionellen Nernstschen und der theoretischen Konstante wie folgt formulieren:

Die konventionelle Konstante i stellt — mit umgekehrten Vorzeichen — den Wert dar, den die mit T behafteten Glieder der Nernstschen Dampfdruckformel

$$\ln p = f(T)$$

für die (beliebig zu wählende) Druckeinheit annehmen.

Die theoretische Konstante ist unter der Voraussetzung eines idealen einatomigen Gases der Grenzwert, dem die Grösse i asymptotisch zustrebt, wenn die Druckeinheit immer kleiner und kleiner genommen wird, und infolgedessen das Energie- und das Entropieintegral der festen Substanz verschwinden [Gleichung (7e)] [2]).

Abgesehen von dem erhaltenen wichtigen numerischen Resultat hat die kinetische Betrachtung gegenüber der thermodynamischen des vorigen Kapitels den Vorzug der grösseren Anschaulichkeit. Wenn man, wie es in beiden Fällen geschah, das Integral

$$\int_0^T c'_p \, dT$$

vernachlässigt, so liegt darin die Annahme, dass die Molekeln der festen Substanz in dem dargestellten Gebiet keine Temperaturschwingungen ausführen, sondern vielmehr ebenso wie beim absoluten Nullpunkt gleichmässig über den von der Substanz erfüllten Raum verteilt in der durch die molekularen Kräfte bestimmten Ruhelage verharren. Das bedeutet jedoch nach Boltzmann, dass die En-

---

[1]) Als Funktion von T ist es in Gleichung (7d) dargestellt. Vgl. auch Gleichung (5b). Man kann demgemäss anstatt der Gleichung (7c) schreiben:

$$\frac{p}{e^i} = T^{5/2} \cdot e^{-\frac{\lambda_0}{RT}} \quad \text{oder auch} \quad \frac{p \text{ Atm.}}{1 \text{ Atm.}} = \left(\frac{T}{T_N}\right)^{5/2} \cdot \frac{e^{-\frac{\lambda_0}{RT}}}{e^{-\frac{\lambda_0}{RT_N}}}.$$

[2]) Je kleiner man die Druckeinheit wählt, um so niedriger ist auch die zugehörige Siedetemperatur. Sie ist z. B. für 1 mm *Hg* niedriger als für 1 cm *Hg*.

tropie des Zustandes „Null“ ist, wie es der Nernstsche Wärmesatz ausspricht [1]).

Weiter gibt der mit so gutem Erfolg beschrittene Weg einen wertvollen Fingerzeig für die bei einem theoretischen kinetischen Problem zu wählenden Variablen. Es sind dies nicht etwa die thermodynamisch und experimentell wichtigen Variablen (Druck und Temperatur), sondern vielmehr die Teilchenzahl pro Volumeneinheit und die (translatorische) Energie der Molekeln. Dieser Hinweis wird uns bei der Diskussion einer isolierten Phase gute Dienste leisten.

II. Eine isolierte gesättigte dampfförmige Phase.

1. Über die zweckmässige Wahl der Variablen.

Stellt man eine isolierte gesättigte dampfförmige Phase experimentell her, indem man sie von dem Kondensat durch eine feste Wand abtrennt, so gilt auch für diese isolierte Phase die Dampfdruckformel

$$p = f(T). \tag{8}$$

Handelt es sich z. B. um normal gesättigten Wasserdampf, so gibt es einen und nur einen Wert von p, nämlich 1 Atm., der eine reine Temperaturfunktion darstellt und damit die Gleichung (8) erfüllt [2]). Dasselbe gilt für die übrigen Zustandsgrössen des Dampfes, beispielsweise für das Volumen

$$v = 18 \cdot 1674 \text{ ccm}$$

und die Bewegungsenergie [3])

$$L = \frac{3}{2} R\, 373 = 1110 \text{ cal.}$$

Wir wollen nun die kinetischen Vorgänge in einer solchen isolierten gesättigten dampfförmigen Phase untersuchen. Wir nehmen hierzu, wie üblich, an, dass die Molekeln in dem Dampfraum umherschwirren, so dass die Gesamtheit der N-Molekeln ein Vielkörpersystem im Sinne

---

[1]) Die Entropie misst nach Boltzmann die Wahrscheinlichkeit, dass von den unendlich vielen mechanisch möglichen Verteilungen der Molekeln im Raum und Verteilungen der Bewegungsenergie auf die Molekeln eine bestimmte Verteilung vorhanden ist. Das Maximum der Entropie stellt den wahrscheinlichsten Fall dar. Hier ist jedoch eine gleichmässige Verteilung der Molekeln und überhaupt keine Bewegungsenergie vorhanden.

[2]) Vgl. loc. cit., Zeitschr. f. Physik **10**, 252 (1922).

[3]) Nach der klassischen Theorie.

der Mechanik bildet. Dann muss zunächst einmal die Anzahl der Teilchen in der Raumeinheit

$$n = \frac{N}{v}$$

bekannt sein. Demgemäss wählen wir v als unabhängige Variable, wobei wir uns noch durch die Festsetzung

$$v \geqq v_k$$

auf das Gebiet der dampfförmigen Zustände beschränken. Für die Abhängigkeit der übrigen kinetischen Grössen L und p von v darf man gemäss den oben erwähnten Erfahrungstatsachen im Sättigungszustand die Gleichungen

$$L = F(v) \tag{9}$$

$$p = \psi(v) \tag{9a}$$

ansetzen.

Diese Gleichungen machen eine kinetisch sehr merkwürdige Aussage, wie ein Vergleich mit dem entsprechenden Problem der kinetischen Theorie des idealen Gases zeigt.

Fassen wir zu diesem Zweck einen gesättigten Dampf von so grossem Volumen ins Auge, dass er sehr angenähert den Gasgesetzen gehorcht und deshalb gleichzeitig nach der üblichen Anschauung als ideales Gas angesehen werden darf, etwa H_2O bei 0° C.! Es sind dann gemäss der kinetischen Gleichung

$$L = \frac{3}{2} pv \tag{10}$$

einem jeden Wert von v unendlich viele Wertepaare von L und p zugeordnet, und es ist zur Berechnung einer der drei Grössen die Kenntnis der beiden anderen erforderlich. Von diesen unendlich vielen Werten gibt es nun gemäss den Gleichungen (9) für jedes v je einen Wert von L und p, die im Gegensatz zu allen anderen reine Volumenfunktionen sind. Erfahrungsgemäss sind es Schwellenwerte, nämlich die kleinsten Werte, bei denen das vorhandene Vielkörpersystem in der gegebenen Dichte

$$n = \frac{N}{v}$$

absolut stabil existieren kann.

Zur Untersuchung dieser merkwürdigen Erscheinung hat man nun noch eine Wahl zwischen L und p als abhängiger Variablen zu treffen. Berücksichtigt man, dass die Bewegungsenergie die primäre Grösse ist, welche die sekundären mechanischen Wirkungen an der Grenzfläche (den Druck) hervorruft, so liegt offenbar L näher als p. Hiermit ge-

langt man zu den gleichen Variablen v und L, die sich bereits im vorigen Kapitel bei der theoretischen Berechnung der chemischen Konstanten als zweckmässig erwiesen haben.

2. Die chemischen Konstanten einer isolierten gesättigten Phase.

In der nunmehr für die weitere Untersuchung gewählten Gleichung (9)

$$L = F(v)$$

ist durch eine chemische Konstante[1]) die Erfahrungstatsache zum Ausdruck zu bringen, dass der Verlauf einer jeden Sättigungskurve (9) noch von der betrachteten Substanz abhängt. Die nächstliegende derartige Grösse ist die chemische Formel. Beispielsweise kann durch die Gleichung

$$L = F(H_2O, v) \tag{9b}$$

die betreffende Wasserdampfkurve bezeichnet werden. Aber diese „chemische Konstante" ist für eine mathematische Gleichung nicht geeignet und ist durch eine Zahlengrösse zu ersetzen, die sich rechnerisch behandeln lässt. Die Wahl der betreffenden Grösse ist im allgemeinen beliebig, sofern sie die Substanz ausreichend kennzeichnet, und kann zweckmässig für das jeweils betrachtete Problem ausgewählt werden.

Um diese Wahl zu treffen, wird man am einfachsten eine Dimensionalbetrachtung anstellen. Denn es ist im ersten Teil dieser Arbeit wiederholt auf die Schwierigkeit hingewiesen, die bei Sättigungsgleichungen durch die verschiedenen Dimensionen der beiden in Betracht kommenden Zustandsgrössen entsteht. Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man die abhängige Variable und die chemische Konstante dimensionsgleich wählt, also im vorliegenden Fall der Gleichung (9b) die chemische Konstante durch eine Grösse von der Dimension [Energie] darstellt. Eine solche steht nun gerade in der Konstanten b zur Verfügung. Wir schreiben demgemäss

$$L \doteq \varphi(b, v) \tag{11}$$

und untersuchen, ob wir einen Zusammenhang zwischen den beiden Energiegrössen L und b ermitteln können.

---

[1]) Ausreichend ist eine einzige chemische Konstante, jedoch kann es zweckmässig sein, mehrere chemische Konstanten zu benutzen. Vgl. die Dampfdruckformel (7b) mit den Konstanten m und λ_0, oder etwa die van der Waalssche oder Clausiussche Zustandsgleichung mit drei bzw. vier Konstanten (Molekulargewicht mit berücksichtigt).

3. Der absolute Wert der Konstanten b nach der Bohrschen Theorie.

Als erstes Problem diskutieren wir den absoluten Wert der inneren Energie b auf Grund der von Bohr aufgestellten Theorie der Struktur der Materie. Wir wählen hierzu das H-Atom, für das einwandfreie Berechnungen vorliegen. Da die Gesetze der gesättigten Dämpfe, soweit die Gültigkeit der Gleichung (11) in Betracht kommt, nicht von dem Atom- oder Molekülmodell abhängen, so erscheint die Wahl des Wasserstoffs im einatomigen Zustand, trotzdem er als gesättigter Dampf nicht vorkommt, unbedenklich, da man ohne prinzipielle Änderung der Betrachtung auf das Heliummodell übergehen kann. Wir folgen hiermit auch nur dem von Planck in seiner Strahlungstheorie und von O. Stern bei seiner Berechnung der theoretischen chemischen Konstanten gegebenen Beispiel, sich des denkbar einfachsten Modells zu bedienen.

Nach der Bohrschen Anschauung besteht das H-Atom aus einem positiv geladenen Kern und einem Elektron, die um den gemeinsamen Schwerpunkt des Zweikörpersystems rotieren. Bezeichnet man mit ν die Umlaufszahl [1]), so ist die kinetische Rotationsenergie eines H-Atoms auf dem ersten Bohrschen Kreis

$$\frac{h\omega}{4\pi} = \frac{h\nu}{2}$$

und die Rotationsenergie W von N-Atomen

$$W = N\frac{h\nu}{2} = 305000 \text{ cal.} \tag{12}$$

Hiervon entfällt auf die Kerne

$$W_1 = \frac{m}{M+m} \cdot N \cdot \frac{h\nu}{2} = 167 \text{ cal.}, \tag{12a}$$

der Rest

$$W_2 = \frac{M}{M+m} \cdot N \cdot \frac{h\nu}{2} \tag{12b}$$

auf die Elektronen [2]). Mit einem dieser positiven Werte (mit welchem, lassen wir dahingestellt), die ebenso wie die Bewegungsenergie L kinetische Grössen darstellen, wollen wir L in Verbindung bringen. Der

---

[1]) $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, nicht etwa eine ausgestrahlte Frequenz.

[2]) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, I. Aufl., S. 253. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die kinetische Energie des H-Rotators ebenso gross ist, wie die Nullpunktsenergie des Planckschen Oszillators $\left(\frac{h\nu}{2}\right)$. Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, II. Aufl., S. 140.

Zusammenhang zwischen dem ersten Wert (12) und der Grösse b ist durch die Beziehung

$$W = -b$$

gegeben. Denn

$$b = -N\frac{h\omega}{4\pi} = -N\frac{h\nu}{2}$$

bezeichnet die innere (chemische) Energie der Atome, wie sie z. B. für die Berechnung der Wärmetönung bei der Bildung von H_2 aus $2H$ anzusetzen ist[1]). Die Gleichung (11) nimmt nunmehr die Form an:

$$L = f(W, v) = f\left(N \cdot \frac{h\nu}{2}, v\right), \tag{13}$$

wo die individuelle Umlaufszahl ν der Substanz die chemische Konstante darstellt[2]).

4. Der Einfluss der van der Waalsschen Anziehungskräfte auf die Bewegungsenergie L.

Um zu einem unmittelbaren Zusammenhang zwischen den beiden Grössen L und W der Gleichung (13) zu gelangen, hat man den Einfluss des Volumens auf die Bewegungsenergie auszuschalten. Bekanntlich kann man diesen Einfluss sowohl auf chemische Ursachen (Polymerisationen), als auch auf physikalische Umstände (Anziehungskräfte) zurückführen, ohne dass bisher eine sichere Entscheidung für die eine oder andere Anschauung möglich war[3]). Wenn wir hier die van der Waalssche Theorie wählen, so geschieht dies, weil die betrachteten H-Atome nach dem Bohrschen Bild Elementarmagneten äquivalent sind und weil die Resultante aller vorhandenen magnetischen Kräfte, wie P. Debye gezeigt hat[4]), nicht etwa verschwindet, sondern eine Anziehungskraft übrig lässt. Wir untersuchen demgemäss, wie sich die Bewegungen der Molekeln in der van der Waalsschen Theorie darstellen.

Verfolgt man eine Dampfmolekel auf ihrer Bahn von der Zeit, wo ein Zusammenstoss mit einer anderen Molekel einsetzt, bis zum Beginn eines zweiten Zusammenstosses, so findet man im allgemeinen

[1]) Vgl. A. Sommerfeld, loc. cit., S. 286. Es wird b, wie bereits oben bemerkt wurde, auf den absoluten Nullpunkt bezogen.

[2]) Eine Zahl ν spielt auch bei der Quantentheorie der übereinstimmenden Zustände von A. Byk, Physik. Zeitschr. **22**, 15 (1921) und Ann. d. Physik **66**, 157 (1921), und bei der spezifischen Wärme fester Substanzen eine Rolle.

[3]) Vgl. M. Planck, loc. cit., § 43.

[4]) Vgl. Physik. Zeitschr. **21**, 178 (1920); **22**, 302 (1921). Der Beweis wird dort allerdings für elektrische Kräfte durchgeführt, was jedoch nichts Wesentliches ändert.

währenddem zwei Minima der Bewegungsenergie, da die Geschwindigkeit einmal während des Stosses infolge der elastischen Kräfte und wiederum auf der freien Weglänge infolge der Anziehungskräfte abfällt und wieder ansteigt. Die Grösse der Bewegungsenergie als Funktion der Zeit wird demnach (qualitativ) durch eine Kurve, wie in der Fig. 1 gezeichnet, dargestellt. Der Mittelwert der Bewegungsenergie

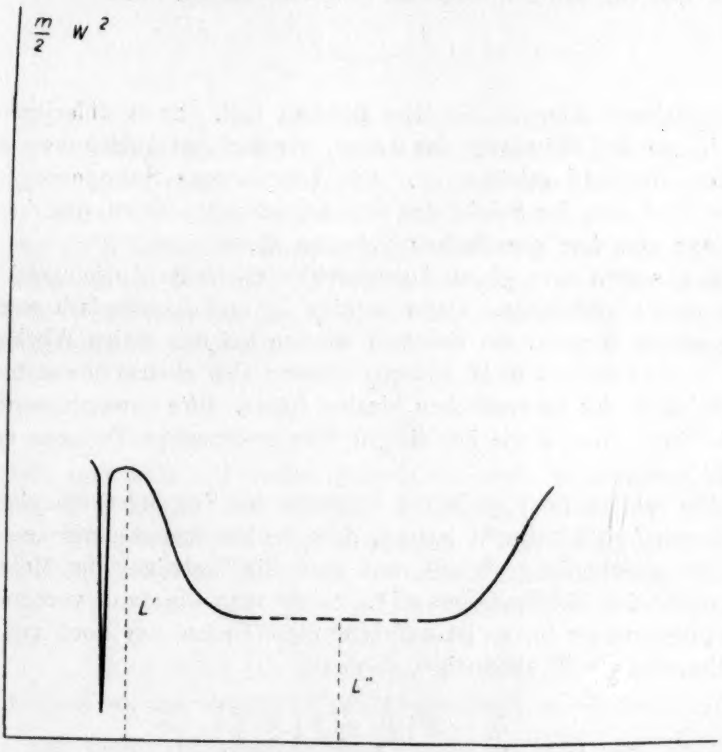


Fig. 1.

kann aufgefasst werden als der Mittelwert der Ordinaten aller (untereinander verschiedenen) Kurven, welche die Bewegungsenergie als Funktion der Zeit in unendlich langer Zeit darstellen.

Kühlt man nun die zunächst ungesättigte Substanz bei konstantem Volumen ab, so wird sich, wie man sich leicht überzeugt, die Bewegungsenergie derart ändern, dass die Kurve in etwas veränderter Form näher an die Abszissenachse rückt. Im besonderen werden die beiden mit L' und L'' bezeichneten Ordinaten (der Maximal- und der

Minimalwert des zweiten Teiles der Kurve) kleiner werden. Im Grenzfall, im Sättigungszustand, nehmen beide ihren kleinsten Wert an.

Wir setzen

$$\frac{1}{N} \cdot L_z = \overline{L'},$$

und verstehen demnach hierunter den Mittelwert aller L' in unendlich langer Zeit für den Fall der Sättigung und ebenso unter

$$\frac{1}{N} \cdot L_f = \overline{L''}$$

den Mittelwert aller L'' für den gleichen Fall. Dann differieren L_z und L_f um den Mittelwert der Arbeit, die von den Anziehungskräften an den Molekeln geleistet ist. Für verschiedene Substanzen hängt dieser Wert von der Stärke der Anziehungskräfte, für ein und dieselbe Substanz von dem spezifischen Volumen ab.

Wir setzen nun einen Augenblick voraus, die Anziehungskräfte seien nicht vorhanden. Dann würden L_z und L_f identisch werden, mit anderen Worten: die Molekeln würden auf den freien Weglängen ihre Geschwindigkeit nicht ändern, sondern sich ebenso bewegen, wie die Molekeln des theoretischen idealen Gases. Ihre Bewegungsenergie würde dann ebenso wie bei diesem vom spezifischen Volumen unabhängig sein[1]).

Wir wollen jetzt noch die Entropie des Zustandes ausschalten. Zu diesem Zweck nehmen wir an, dass die Bewegungsenergie auf alle Molekeln gleichmässig verteilt, und auch die Verteilung der Molekeln im Raume eine gleichmässige sei[2]). Nennt man die dann vorhandene Bewegungsenergie L_i, so ist nunmehr diese Grösse nur noch von der Rotationsenergie W abhängig[3]), demnach

$$L_i = F(W) = F\left(N\frac{h\nu}{2}\right), \tag{14}$$

womit die zwei zur Verfügung stehenden kinetischen Grössen in unmittelbare Verbindung gebracht sind.

Die speziellen Vorstellungen, die zu der Gleichung (14) geführt haben, sind im übrigen durchaus nicht etwa notwendig, da man zu ihr auch ohne jede Hypothese gelangen kann.

---

[1]) Der Einfachheit halber wird von einer Berücksichtigung des Eigenvolumens abgesehen. Über eine weitere Komplikation vgl. Kapitel 6.

[2]) Wie auch von Krönig und Joule in der Gastheorie angenommen wurde.

[3]) Vgl. jedoch später Kapitel 6.

Man fasse zwei gesättigte Dämpfe (A_1 und A_2) bei ein und demselben Volumen ins Auge. Es seien, um die Begriffe zu fixieren, *n*-Pentan A_1 und Isopentan A_2 bei 10^4 ccm. Dann ist diesem Volumen bei jeder Substanz eine ganz bestimmte Siedetemperatur und eine ganz bestimmte Bewegungsenergie zugeordnet, die durch Angabe von Substanz und Volumen eindeutig bestimmt, aber bei A_1 und A_2 verschieden ist; demnach

$$\left.\begin{aligned} L_1 &= f(A_1) \\ L_2 &= f(A_2) \end{aligned}\right\} \quad \text{für } v = 10^4 \text{ ccm.}$$

Man denke sich nun den Einfluss des Volumens, wodurch er auch immer entstehen mag, durch Ausschaltung der Ursache fort. Dann bleibt nur der Einfluss der Substanz A auf die Bewegungsenergie übrig. Man ersetze ferner den Ausdruck A durch irgendeine Zahlengrösse, welche die Substanz eindeutig kennzeichnet. Das Molekulargewicht ist im vorliegenden Fall nicht brauchbar. Dagegen ist erfahrungsgemäss eine Schwingungszahl ν für eine jede Substanz charakteristisch. Man hat demnach:

$$L_{i_1} = \chi(\nu_1)$$

$$L_{i_2} = \chi(\nu_2).$$

Ob man jetzt aus Dimensionsgründen noch die Konstante h, zum Zweck einer Konformität mit L_i noch die Zahl N und mit Rücksicht auf die Bohrsche Theorie noch die Zahl 2 zu ν hinzufügt, wie es in der Gleichung (14) geschehen ist, ist irrelevant, und es fragt sich nur, ob es zweckmässig ist. Dies soll im folgenden Kapitel untersucht werden.

5. Zusammenhang zwischen Bewegungsenergie und Rotationsenergie.

Man denke sich zunächst eine Anzahl Billardkugeln oder auch andere feste Körper von beliebiger Form in einem Gefäss, lasse Zusammenstösse zwischen ihnen zu und frage nach dem Gleichgewichtszustand zwischen der rotatorischen Bewegung der Körper um ihre Achse W und der translatorischen Bewegung der Körper im Raum L. Dann verlangt ein bekanntes Gesetz der Mechanik, dass die Energie gleichmässig auf die verschiedenen Bewegungsarten nach Massgabe der vorhandenen Freiheitsgrade verteilt sei, demnach

$$\frac{W}{L} = \frac{q}{3}, \tag{15}$$

wenn die Rotationsenergie q und die Bewegungsenergie 3 Freiheitsgrade besitzt.

Es kann allerdings sehr fraglich erscheinen, ob dieses vielfach angezweifelte Gesetz speziell mit Rücksicht auf die Anschauungen der Quantentheorie gerade auf die Zusammenstösse der Molekeln übertragen werden darf. Wesentlich für die vorliegende Betrachtung ist jedoch nur die Feststellung, dass sich nach irgendeinem Gesetz, auf dessen Kenntnis es zunächst gar nicht ankommt, ein Gleichgewichtszustand zwischen W und L herausbilden muss von der Art, wie es durch die Gleichung (15) dargestellt wird.

Der Einfachheit halber wollen wir an der anschaulichen Formel (15) festhalten.

Vergrössert oder verkleinert man nun die Bewegungsenergie L, so wird sich bei den betrachteten Billardkugeln oder sonstigen Körpern auch die Rotationsenergie W entsprechend ändern, indem im Gleichgewicht stets die Beziehung (15) erfüllt ist. Es kann demnach W jeden beliebigen Wert annehmen.

Von diesem einfachen Fall unterscheidet sich das Sättigungsproblem in einem wesentlichen Punkt: Es ist durch die erste Bohrsche Quantenbedingung die Rotationsenergie

$$W = N \cdot \frac{h\nu}{2} \tag{12}$$

festgelegt[1]). Ob sie über diesen Betrag hinauswachsen kann, mag dahingestellt bleiben. Sicherlich kann sie nicht darunter fallen[2]). Das ist aber gerade die Bedingung, die man zur Erklärung des im Sättigungszustand vorhandenen (kleinsten) Schwellenwertes der Bewegungsenergie nötig hat. Es lässt sich an Hand der Fig. 1 leicht zeigen, dass sich bei Gültigkeit der Gleichungen (12) und (15) die bekannten spontan auftretenden Sättigungserscheinungen der Kondensation und Verdampfung gerade so abspielen müssen, wie es tatsächlich der Fall ist[3]).

Ist die Temperatur und damit der Mittelwert aller Ordinaten der Figur L gegeben, so wird jeder Wert von L' (siehe Fig. 1) um so kleiner, je kürzer der nahezu horizontale Teil der Kurve ist, d. h. je dichter die Molekeln im Raum zusammen liegen. Man erreicht demnach durch isotherme Kompression, dass der Mittelwert aller L'-Werte

[1]) Über den Einfluss der Strahlungsenergie vgl. Kapitel 6.

[2]) Solange die Elektronen auf dem ersten Bohrschen Kreis verbleiben. Vgl. Kapitel 6.

[3]) Sobald man die Abhängigkeit der Bewegungsenergie vom spezifischen Volumen wieder einschaltet.

abnimmt[1]). Dieser Mittelwert ist nun L_z oder, wenn alle L'-Werte unter Ausschaltung der Entropie als gleich gross angenommen werden, L_i. Fällt L_i unter denjenigen Betrag, der ihm durch die erste Bohrsche Quantenbedingung und die Gleichung (15) vorgeschrieben ist, so wird sich dieser Wert spontan wiederherstellen, indem sich ein Teil der Substanz kondensiert[2]).

Ist andererseits der Dampf überhitzt, so ist das spezifische Volumen grösser als im Sättigungszustand bei derselben Temperatur und demnach

$$L_i > \frac{3}{q} \cdot W.$$

Liegt durch Koexistenz einer zweiten Phase die Möglichkeit vor, dass spontan mehr Molekeln in den Dampfraum gelangen — es findet ja nach der üblichen Anschauung ohnedies ein ständiger Austausch von Molekeln zwischen den beiden Phasen statt —, so werden so viele Molekeln im Dampfraum verbleiben, dass die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist (spontane Verdampfung von Substanz).

Wie man sieht, erklärt die Bohrsche Gleichung (12) in einfacher Weise die Erfahrungstatsachen der spontanen Kondensation und Verdampfung. Man kann sogar sagen, dass sich diese Vorgänge zwangsläufig aus der Bohrschen Anschauung über die Struktur der Materie ergeben, wenn man noch die Forderung stellt, dass ein Gleichgewichtszustand zwischen der Rotationsenergie W und der Bewegungsenergie L möglich sein muss. Setzt man dies voraus, so kann man auch versuchen, umgekehrt vorzugehen und ein Atommodell, das die Sättigungserscheinungen erklärt, zu konstruieren, wie es tatsächlich bereits vor Veröffentlichung der Bohrschen Theorie durch Verfasser geschehen ist. Die Verwendung der Planckschen Konstanten und des Bildes der umlaufenden Elektronen zu diesem Zweck lag nahe. Es ergab sich für die Energie des Modells

$$E = -\frac{h 2\omega}{4\pi},$$

während nach Bohr

$$E = -\frac{h\omega}{4\pi}$$

zu setzen ist. Das betreffende Modell genügt auch zur Erklärung der in Betracht kommenden Erfahrungstatsachen, ist jedoch nicht mit den

[1]) Die L'-Werte sind diejenigen Werte, die gerade im Moment der Zusammenstösse vorhanden sind.

[2]) Soweit es die passiven Widerstände nicht verhindern.

beiden Bohrschen Quantenbedingungen verträglich und muss deshalb trotz der äusserlichen Ähnlichkeit der vorstehenden Gleichungen als verfehlt bezeichnet werden[1]). Immerhin lässt auch der fehlgeschlagene Versuch vermuten, dass sich auf dem eingeschlagenen Weg etwas über den inneren Aufbau der verschiedenen Substanzen ermitteln lässt, da hierfür noch die Gesetzmässigkeiten der gesättigten Dämpfe (übereinstimmende Zustände, Troutonsche Regel usw.) zur Verfügung stehen.

Wir nehmen nun an, die Energieverteilung zwischen W und L_i sei gemäss der Gleichung (15) bzw. gemäss dem tatsächlich in Betracht kommenden Gesetz vorhanden. Dann wird sich allmählich infolge der Zusammenstösse die Verteilung der Bewegungsenergie auf die verschiedenen Molekeln und die Verteilung der Molekeln im Raum ändern und einem Endzustand (Entropiemaximum) zustreben. Damit geht die Grösse L_i in die L_z genannte Grösse über. Führt man schliesslich noch die ausgeschalteten van der Waalsschen Anziehungskräfte wieder ein, so gelangt man zur ursprünglichen Bewegungsenergie L zurück. Über diese lässt sich dann das Folgende sagen:

Die Bewegungsenergie L tritt im Sättigungszustand mit der durch die erste Bohrsche Quantenbedingung festgelegten Rotationsenergie W der Molekeln nach irgendeinem (unbekannten) Gesetz in Wechselwirkung und nimmt, da sie selbst frei veränderlich ist, einen solchen Wert an, dass die beiden Energiearten L und W im Gleichgewicht sind. Unter diesen Wert wird L (absolut stabile Zustände vorausgesetzt) nicht fallen, da der Dampf durch Kondensation von Substanz spontan zu diesem Wert zurückzukehren in der Lage ist. Dagegen kann L beliebig über den betreffenden Wert steigen. Der Dampf hat jedoch auch dann das Bestreben, zu dem Gleichgewichtswert von L zurückzukehren, was bei Anwesenheit einer zweiten Phase durch spontane Verdampfung weiterer Substanz geschehen kann.

Die ausserordentlich grosse Bedeutung der Energiekonstanten b für die Theorie einer isolierten gesättigten Phase ist aus den Ausführungen dieses Kapitels ersichtlich.

6. Über den Einfluss der Temperatur auf die Energiekonstante. Nach Definition ist die Grösse

$$b = -W = -N\frac{h\nu}{2}$$

[1]) Vgl. Verh. d. d. Physik. Ges. **14**, 436 (1912); ferner früher Physik. Zeitschr. **12**, 408 (1911).

der Wert, den die Energiekonstante der dampfförmigen Substanz im absoluten Nullpunkt besitzt. Es entsteht die Frage, ob sich dieser Wert mit der Temperatur ändert.

Bekanntlich bildet in der van der Waalsschen Theorie die analoge Frage, in welcher Weise das Eigenvolumen und die Konstante des Attraktionsgliedes von der Temperatur abhängen, ein schwieriges Problem, das noch nicht befriedigend hat gelöst werden können[1]).

Auch hier werden wir uns darauf beschränken müssen, einzelne spezielle Punkte zu untersuchen, ohne die Frage selbst nach der einen oder anderen Richtung beantworten zu können.

Die Bohrsche Theorie legt zunächst die Vermutung nahe, dass sich eine Anzahl Molekeln infolge von Quantensprüngen nicht mehr auf dem stabilsten, sondern auf einem höheren Bohrschen Kreis befinden, und dass diese Zahl mit steigender Siedetemperatur zunehmen wird, sei es infolge von Absorption von Strahlungsenergie aus dem Raum, sei es infolge von Aufnahme von kinetischer Energie bei den Zusammenstössen. Alsdann würde in die Gleichung (15)

$$\frac{W}{L_i} = \frac{q}{3}$$

für W ein mit der Temperatur veränderlicher Wert einzusetzen sein, da W für den stabilsten Kreis aller Atome berechnet ist.

Beschränkt man sich ausdrücklich auf einatomige Dämpfe, so lässt sich zeigen, dass dies nicht der Fall sein kann. Denn die spezifische Wärme

$$C_v = 3 \text{ cal. pro Mol},$$

die bis zu 2000° C. experimentell nachgewiesen ist[2]), reicht nur aus, um die Bewegungsenergie entsprechend zu vergrössern, aber nicht, um ausserdem noch bei einer nennenswerten Zahl von Atomen die erhebliche zu einer Anregung erforderliche Arbeit zu leisten. Was speziell die Anregung durch Stösse anbetrifft, so ist überdies die dafür benötigte Energie von anderer Grössenordnung als sie bei den zumeist in Betracht kommenden Temperaturen zur Verfügung steht[3]). Quantensprünge kommen demnach im Sättigungszustand bei einatomigen Mo-

---

[1]) Vgl. J. P. Kuenen loc. cit., S. 160, 3.

[2]) Vgl. W. Nernst, loc. cit., S. 60.

[3]) Es ist z. B. bei Zimmertemperatur der mittlere Wert

$$\frac{3}{2} kT = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-16} \cdot 293 = e \cdot V = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-20} \cdot V \cdot 10^{8}, \quad \text{woraus} \quad V = \frac{1}{27} \text{ Volt.}$$

lekeln nicht in merklicher Zahl vor, mit anderen Worten: die Zusammenstösse erfolgen elastisch.

Leider sind nun, soweit Verfasser hat ermitteln können, noch keine theoretischen Anschauungen entwickelt, was denn eigentlich bei einem elastischen Zusammenstoss zweier Bohrschen Atome passiert. Wir wollen versuchen, uns hierüber ein Bild zu machen.

Für den speziellen Fall zweier H_2O-Molekeln hat Boltzmann eine Berechnung durchgeführt, wie tief sie bei einem Zusammenstoss ineinander eindringen[1]). Nach dieser Anschauung erleiden die Molekeln bei einem Stoss eine Deformation. Stellt nun eine Molekel entsprechend der Bohrschen Theorie einen Mikrokosmos dar, so hat eine Deformation zur Folge, dass die positiv geladenen Kerne und die Elektronen eine relative Verschiebung zueinander erfahren. Nach der klassischen Theorie — die Quantentheorie kommt ja nicht in Betracht — sind solche Verschiebungen elektrischen Strömen äquivalent. Ausser den elektrostatischen (elastischen) Kräften, welche die verschiedenen Partikeln in ihre durch die erste Bohrsche Quantenbedingung festgelegte Gleichgewichtslage zurücktreiben, werden auch elektrodynamische Vorgänge beim Entstehen und Vergehen der betreffenden Ströme gemäss den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{E}} + \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial}{\partial t}(\varrho\mathfrak{v})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{H}}$$

auftreten[2]), d. h. es wird eine Emission und Absorption von Strahlungsenergie erfolgen, die von $\dot{\mathfrak{v}}^2$ abhängt. Im speziellen kann die Absorption um so schneller erfolgen, je mehr Strahlungsenergie mit steigender Siedetemperatur im Raum tatsächlich vorhanden ist. Ob und in welcher Weise hierdurch die Grösse W und die Gleichung (15)

$$\frac{W}{L_i} = \frac{q}{3}$$

beeinflusst wird, hat der Verfasser nicht ermitteln können.

Zum Schluss sei noch auf eine interessante Erfahrungstatsache hingewiesen, nämlich auf den Gegensatz zwischen den elastischen und den thermischen Grössen[3]). Während die spezifische Wärme in erster

[1]) Wiedergegeben bei O. E. Meyer, Gastheorie, II. Aufl., S. 348.

[2]) Vgl. A. Garbasso, Theor. Spektroskopie, S. 210, wo eine Berechnung der beiden Kräfte, der elektrostatischen und elektrodynamischen, durchgeführt ist.

[3]) Vgl. J. P. Kuenen, loc. cit., S. 122.

Linie durch die Anzahl der Atome, aus denen eine Molekel besteht, bedingt wird, spielt dies für den Verlauf der Sättigungsgleichungen keine Rolle, wie aus dem Gesetz der korrespondierenden Zustände erkennbar ist. Die Energieänderungen, die bei mehratomigen Molekeln durch Temperaturerhöhung intramolekular eintreten, können auf die in der Gleichung (15) erscheinende Grösse W keinen Einfluss ausüben, da sie sich erfahrungsgemäss in den empirisch bekannten Dampfdruckkurven nicht bemerkbar machen.

Zusammenfassung.

Es werden die beiden chemischen Konstanten der thermodynamischen Funktionen, die Entropiekonstante a und die Energiekonstante b untersucht.

Die Untersuchung der Konstante a erfolgt mittels der Dampfdruckformel, in der sie in der Form

$$a = Ri$$

erscheint, wo i die Nernstsche chemische Konstante bedeutet.

Schreibt man die Dampfdruckgleichung in der üblichen Weise

$$\ln p = f(T),$$

so ist wegen der verschiedenen Dimensionen der Variablen eine Angabe erforderlich, in welcher Einheit (Atm., mm *Hg* oder dergleichen) der Druck gemessen werden soll. Die konventionelle chemische Konstante i ist — mit umgekehrten Vorzeichen — der Zahlenwert, den die Summe der T enthaltenden Glieder der Nernstschen Funktion für eine (beliebig zu wählende) Druckeinheit

$$p = 1, \quad \ln p = 0$$

annimmt.

Setzt man ein ideales einatomiges Gas voraus, so ist die theoretische Konstante der Grenzwert, dem sich die Grösse i asymptotisch nähert, wenn die Druckeinheit immer kleiner und kleiner genommen wird, und infolgedessen das Temperaturintegral der spezifischen Wärme der festen Substanz verschwindet.

Zur Untersuchung der Energiekonstante b wird eine isolierte gesättigte dampfförmige Phase betrachtet und die Gleichung

$$L = \varphi(b, v)$$

angesetzt, in der auch auf der linken Seite eine Grösse von der Dimension [Energie], nämlich die translatorische Bewegungsenergie der

Molekeln, erscheint. Entsprechend der Bohrschen Theorie wird für b die intramolekulare Rotationsenergie der Molekeln

$$W = N \cdot \frac{h\nu}{2} = -b$$

eingeführt und gezeigt, dass bei einem gesättigten Dampf ein Gleichgewichtszustand zwischen W und L bestehen muss. Es ergeben sich dann die bekannten Erscheinungen der spontanen Kondensation und Verdampfung. Zum Schluss wird die Temperaturabhängigkeit der Grösse W kurz diskutiert.

Über die Elastizität von Solen und Gelen.

Von

Herbert Freundlich und William Seifriz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 1. 23.)

Die nachfolgende Untersuchung war von dem Wunsche veranlasst, ein Verfahren ausfindig zu machen, das die Zähigkeit und Elastizität des Protoplasmas genauer zu messen erlaubte, als es bisher möglich war. Es sollte zu diesem Zweck ein kleines Teilchen eines magnetischen Metalls in das Protoplasma eingeführt werden; indem man es von aussen mit einem Magneten bewegte, sollte aus der Art der Bewegung auf die Zähigkeit und Elastizität, wenn möglich auch auf ihren zahlenmässigen Betrag geschlossen werden. Das Verfahren wurde zuerst an Solen und Gelen ausprobiert, und hierüber wird im folgenden berichtet. Dass nicht nur die Gele, sondern auch die Sole eine ausgesprochene Elastizität haben, ist seit langem bekannt. Dies liess sich schon aus den Versuchen von Kundt[1]) folgern, nach denen die Lösungen von Gelatine u. a. unter dem Einfluss einer starken Bewegung eine Doppelbrechung erkennen lassen; dann namentlich aus den Arbeiten von Schwedoff[2]) u. a., die die Schwingungen von Kugeln oder Zylindern in Solen untersuchten. Neuerdings haben ja auch Hatschek[3]) und W. R. Hess[4]) darauf hingewiesen, dass die Zähigkeitsmessungen mit dem Viskosimeter leicht durch die elastischen Eigenschaften der Sole gefälscht werden. Wir haben trotzdem den Eindruck, dass man diese Erscheinung noch nicht genügend berücksichtigt, und glauben,

[1]) Wied. Ann. **13**, 110 (1881).
[2]) Journ. d. Phys. (2) **8**, 341 (1889); (3) **1**, 49 (1892).
[3]) Kolloidzeitschr. **13**, 88 (1913).
[4]) Pflüg. Arch. **162**, 187 (1915); Kolloidzeitschr. **27**, 154 (1920).

dass es wichtig ist, die elastischen Eigenschaften von Solen und Gelen in weiterem Umfang zu untersuchen, namentlich auch mit einem Verfahren, das sich nicht nur auf Gele, sondern auch auf verhältnismässig leicht flüssige Sole anwenden lässt.

Die Versuchsanordnung.

Das von uns eingeschlagene Verfahren besteht in seiner einfachsten Form in folgendem: Ein kleines Teilchen eines magnetischen Metalles wird in das Innere einer Gallerte, etwa einer Gelatinegallerte, gebracht, deren Starrheit gross genug ist, dass das Teilchen schweben bleibt. Man lässt dann einen Magneten auf das Teilchen einwirken und gibt es wieder frei, indem man die von aussen wirkende magnetische Kraft verschwinden lässt. Die Entfernung, die das Teilchen unter dem Einfluss der äusseren Kraft zurücklegt, und die es nach dem Aufhören dieser Kraft im umgekehrten Sinne bis zur Rückkehr in seine Anfangslage durchlaufen kann, die Strecke also, über die das Gel gedehnt werden kann, ist ein Mass für seine Elastizität. Dies Verfahren bietet keine Schwierigkeit, solange man genügend grosse Teilchen verwenden kann, die sich bequem handhaben lassen. Aber solche Teilchen sind so schwer, dass sie in verdünnten Solen und Gelen nicht schweben bleiben. Will man deren Elastizität messen, so gilt es das Verfahren zu verfeinern.

Es schien uns denkbar, dass sich das biologische Verfahren der Mikrurgie („microdissection") dazu eignen könne, viel kleinere Metallteilchen in dieser Weise zu untersuchen. Dieses Verfahren besteht darin, dass man äusserst feine Glasnadeln mit Hilfe einer Führung durch Feinschrauben nach Belieben bewegt und so unter dem Mikroskop, auch bei den stärksten Vergrösserungen, derart feine Operationen vornehmen kann, wie das Entfernen eines Zellkernes aus lebenden Zellen. Während unsere Untersuchung im Gange war, hatte Herr Professor Péterfi im Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie einen derartigen Mikromanupulator ausgearbeitet, und er war so freundlich, uns gleich diesen Apparat zur Verfügung zu stellen und uns dabei behilflich zu sein, das Handhaben mikroskopisch kleiner Metallteilchen auszuarbeiten. Wir möchten Herrn Professor Péterfi auch hier vielmals für seine liebenswürdige Unterstützung danken.

Der Péterfische Mikromanipulator, der in Fig. 1 wiedergegeben ist, besteht aus zwei Operationsstativen, an denen die Glasnadeln befestigt werden, dem Stativ A rechts, dem Stativ A^1 links vom Mikroskop B. A, A^1 und B sind auf einer gemeinsamen Grundplatte C befestigt. An der Spitze des Stativs sitzt der Nadelhalter D, der durch

die Schraube E gehalten wird. In diesem Halter wird die Glasnadel F eingefasst. Jede dieser Nadeln kann in drei Richtungen bewegt werden, so dass man die Nadelspitze in jeden gewünschten Raumpunkt bringen kann. Man hat eine grobe und eine feine Führung der Nadeln. Die grobe wird durch die grössere Schraube G und G^1 bewirkt; die feinere durch die feinen Schrauben H, H^1, H^2 und H^3. H erteilt der Nadel eine Bewegung auf- und abwärts, H^1 eine vorwärts und rückwärts, H^2 eine nach rechts und nach links. Mit Hilfe von H^3 kann man der Nadel eine Schaukelbewegung erteilen, was für manche Zwecke vorteilhaft ist.

Trotz der grossen Bequemlichkeit des Péterfischen Apparats erfordert doch die Ausführung mikroskopischer Operationen grosse Geduld und Erfahrung. Viel Übung

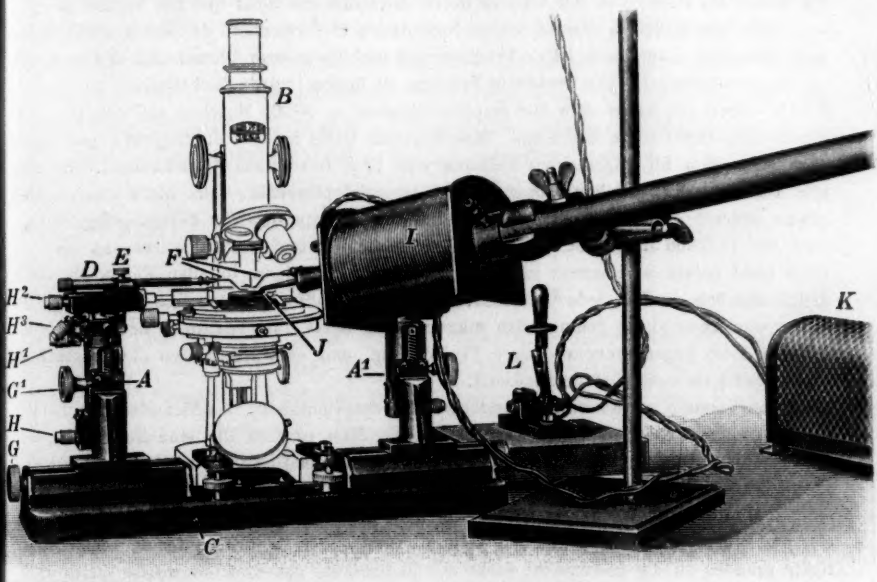


Fig. 1.

kostet auch die Herstellung geeigneter Nadeln. Für feine Operationen müssen die Nadelspitzen äusserst fein sein (1 μ im Durchmesser an der Spitze), aber doch fest genug, um eine erhebliche Beanspruchung zu ertragen. Man macht sie am besten aus harten Jenaer Glasstäben oder Glasrohren. Das Rohr wird zuerst mit einem grossen Bunsenbrenner bis auf einen Durchmesser von $^1/_2$ mm ausgezogen. Das endgültige Ausziehen der Spitze wird mit einer kleinen (kaum sichtbaren) Flamme vorgenommen, die man mit Hilfe eines Mikrobrenners herstellt. Damit die Spitze scharf, aber doch fest ist, darf das Glas nicht zu heiss sein und muss es möglichst rasch ausgezogen werden. Die Gestalt der Nadel hängt von der Art der vorzunehmenden Operation ab. In unseren Versuchen war sie so gestaltet, dass man sie bequem in den Glastrog bringen konnte, der das zu untersuchende Kolloid enthielt.

In der Fig. 1 findet sich ausser dem Mikromanipulator der Elektromagnet I. Dieser trägt eine Spitze J aus weichem Eisen, die wie die Nadelspitze geformt ist, so dass sie

sich auch in das Gefäss tauchen lässt, in dem sich das Kolloid befindet. In dem Stromkreis liegt noch ein Widerstand K und ein Stromschlüssel L. Die Spule des Elektromagneten hatte einen Durchmesser von 8·5 cm, eine Länge von 12 cm und bestand aus 44 nebeneinanderliegenden Windungen eines 2 mm starken Kupferdrahtes, die in neun Lagen den Magnetkern umgaben. Der Kern ragte in einer Länge von 54 cm (bei einem Durchmesser von 25 mm) auf der der Magnetspitze entgegengesetzen Seite aus dem Magneten heraus, damit möglichst an der Spitze die Wirkung eines Poles zur Geltung kam. Die Magnetspitze war in den Kern eingeschraubt. Sie bestand unmittelbar am Magneten aus einem 4 cm langen zylindrischen Stück von 17 mm Durchmesser, das sich dann auf einer 5 cm langen Strecke zur Spitze verdünnte. Diese glich der Spitze einer feinen Stricknadel. Es wurde ein Strom von 3·2 Ampère durch die Spule geschickt und mit Wasser gekühlt.

Als Metallteilchen wurden kleine Nickelteilchen verwendet, da Nickel nicht rostet und genügend magnetisch ist — Teilchen von nichtrostendem Chromstahl erwiesen sich als zu unmagnetisch. Um geeignete Teilchen zu finden, wurde Nickelpulver von Kahlbaum durch ein feines Sieb aus Kupferdrahtgaze — 10000 Maschen auf den Quadratzentimeter, Drahtstärke 0·035 mm, Maschenweite 0·064 mm — durchgesiebt und unter dem Mikroskop im allgemeinen Teilchen von 18 μ Durchmesser ausgewählt. Es sind alle Versuche mit Teilchen dieser Grösse ausgeführt worden, falls nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. Wenn auch das grösste Gewicht darauf gelegt wurde, dass die Teilchen möglichst gleichförmig nach Grösse und Gestalt waren, so sind sie doch nicht regelmässig genug geformt, dass man ihre Masse in allen Fällen als völlig gleich ansehen dürfte. Jede Verschiedenheit in der Masse bedeutet eine Verschiedenheit in der zur Anwendung gelangenden magnetischen Kraft. Der dadurch bedingte Fehler ist aber klein gegen manche andere Fehlerquelle, und er wurde durch die grosse Zahl von Messungen möglichst herabgesetzt.

Ein Versuch wurde nun folgendermassen vorgenommen: das Nickelteilchen befand sich auf einem Deckglas unter dem Mikroskop. Man tauchte die eine Nadelspitze des Mikromanipulators in einen Tropfen warmer Glyceringelatine und berührte mit ihr das ausgesuchte Nickelteilchen. Es bleibt sofort an der Spitze kleben. Nachdem es nach einigen Minuten angetrocknet war, tauchte man die Nadelspitze mit dem Teilchen in die Gallerte. Diese befand sich in einem kleinen zylindrischen Glastrog unter dem Mikroskop. Hatte man es an die gewünschte Stelle der Okularskala gebracht, so wurde es mit Hilfe der zweiten Nadel von der Spitze abgelöst. Die Nadeln wurden entfernt, während das Teilchen in dem Gel schweben blieb. Die Magnetspitze hatte man in die richtige Lage gebracht, ehe das Teilchen eingeführt wurde. Befinden sich Teilchen und Magnetspitze in der richtigen Entfernung voneinander, so wird der Strom geschlossen. Das Teilchen wird sofort von dem Magneten angezogen. Hat man sich davon überzeugt, dass die so von ihm durchlaufene Strecke einem Maximalwert entspricht, so wird der Strom abgestellt und die Entfernung gemessen, die das losgelassene Teilchen im umgekehrten Sinne zurücklegt. Die Strecken wurden mit Hilfe eines Okularmikrometers bestimmt. Aus ihnen kann auf die Elastizität des Sols bzw. des Gels geschlossen werden.

Die Zeitdauer, über die man die magnetische Kraft wirken lässt, muss richtig abgepasst werden. Sie sollte so kurz sein, dass das Teilchen noch völlig in die ursprüngliche Lage zurückkehrt. Lässt man die Kraft zu lange wirken, so macht sich die Zähigkeit geltend. Das Teilchen bewegt sich langsam weiter, und beim Aufhören der Kraft springt es nicht mehr in die ursprüngliche Lage zurück. Bei verdünnten Gelatinesolen betrugen die benutzten Zeiten 1 bis 2 Sekunden, bei konzentrierten Gelatinegelen 3 bis 10 Sekunden, bei einer Albuminlösung bis zu 2 Minuten.

Kurz nach dem Abschluss unserer Versuche erschien eine Untersuchung von A. Heilbronn[1]), in der er die „Zähigkeit" des Protoplasmas von Myxomyzeten folgendermassen bestimmte: Er führte ein kleines Eisenkügelchen oder ein winziges Stäbchen Eisendraht in das Protoplasma ein und stellte die Stromstärke fest, die er durch die Spule eines Magneten senden musste, damit sich das Eisenteilchen gerade bewegte. Damit wurde das Verhalten derartiger Eisenteilchen in Wasser verglichen. Wir glauben mit unseren Versuchen in verschiedener Richtung einen Fortschritt erzielt zu haben. Durch Verwendung des Mikromanipulators kann man erheblich kleinere Teilchen verwenden als Heilbronn. Sein kleinstes Teilchen hatte einen Durchmesser von 30 μ, unser kleinstes einen von 7 μ. Dieser Umstand gestattet das Verfahren auf das Protoplasma einer erheblich grösseren Zahl von Zellen auszudehnen. Indem wir die Versuche mehr quantitativ gestalteten, konnten wir ferner die elastischen Eigenschaften von Solen und Gelen von ihrer wahren Zähigkeit unterscheiden.

Die Versuchsergebnisse.

Es mögen zuerst kurz die Begriffe gekennzeichnet werden, die uns im folgenden immer wieder begegnen. Es handelt sich in allen Fällen darum, dass man die Teilchen der Flüssigkeit, d. h. des Sols bzw. Gels, gegeneinander verschiebt. Erscheint die dabei aufgewandte Arbeit ausschliesslich in der Form von Wärme, nicht in der einer potentiellen Energie, so hat man es allein mit der Zähigkeit oder inneren Reibung einer Flüssigkeit zu tun. Glycerin ist z. B. eine Flüssigkeit, bei der alle Erfahrungen dafür sprechen, dass man bei einer Verschiebung seiner Teilchen ausschliesslich mit einer Zähigkeit zu rechnen hat.

Wird die von aussen aufgewandte Arbeit in Form einer potentiellen Energie aufgespeichert, äussert sie sich in einer Gestaltsänderung, die nach Aufhören der von aussen wirkenden Kraft wieder zurückgeht, so leistet man Arbeit gegen die elastischen Eigenschaften des Körpers. Sie sind sehr mannigfaltig je nach der Art der Formänderung, der man den Körper unterwirft. Für unsere Messungen kommen zwei in Frage: die Elastizität der Dehnung und die Elastizitätsgrenze. Bei der Elastizität der Dehnung kommt es auf die Kraft an, die z. B. eine Längenänderung des Körpers hervorruft; hört die von aussen wirkende Kraft auf, so muss der Körper völlig die alte Länge wieder

[1]) Jahrb. f. wissensch. Botan. **61**, 284 (1922).

einnehmen. Die Elastizitätsgrenze ist als die Länge gekennzeichnet, bis zu der man den Körper dehnen kann, ohne dass er die Fähigkeit verliert, seine alte Länge wieder einzunehmen.

Elastizität und Elastizitätsgrenze sind voneinander unabhängig. Kautschuk bedarf einer kleinen Kraft, um gedehnt zu werden, hat aber eine hohe Elastizitätsgrenze; Stahl bedarf einer grossen Kraft, um gedehnt zu werden, hat dagegen eine kleine Elastizitätsgrenze. Der Sprachgebrauch ist in der Verwendung des Wortes „elastisch" nicht streng. Man nennt Kautschuk stark elastisch, weil seine Elastizitätsgrenze so hoch ist, obwohl die Kraft, die zur Dehnung erforderlich, gering ist, also die Elastizität, wenn man sie vom Standpunkt der Kraft beurteilt, klein ist. Stahl muss dagegen als stark elastisch bezeichnet werden, trotz seiner geringen Elastizitätsgrenze. Wir werden im folgenden sorgfältig zwischen Elastizität und Elastizitätsgrenze unterscheiden und von kleiner Elastizität sprechen, wenn zu elastischen Veränderungen eine kleine Kraft nötig ist.

Das Verhalten der Gelatine.

Mit Gelatinesolen und -gelen wurde eine grosse Zahl von Versuchen angestellt. Sie mögen deshalb zunächst besprochen werden.

Wir benutzten drei Arten von Gelatine: eine Handelsgelatine von Kahlbaum (im nachfolgenden einfach Handelsgelatine genannt), Lichtfiltergelatine der Höchster Farbwerke und Baktogelatine („Difco"-standardized; von der Digestive Ferments Co. Detroit). Die letztgenannte untersuchten wir, weil sie der eine von uns benutzt hat[1]), um mit ihr den Zähigkeitszustand des Protoplasmas zu eichen.

Man bereitete die Lösungen, indem man zuerst eine 2%ige Lösung herstellte, aus der man die verdünnteren Sole bzw. Gele gewann. Beim Auflösen der Gelatine liess man die Temperatur nie über 70° steigen, weil oberhalb dieser Temperatur die Verseifung der Gelatine so schnell vor sich geht, dass die Lösungen merklich verändert werden[2]). Ein ganz kleiner Kristall von Thymol wurde zugegeben, um die Entwicklung von Bakterien zu verhindern. Die verschiedenen Lösungen wurden noch warm (etwa bei 40°) in kleine zylindrische Glasröge gegossen, diese mit Glasscheiben bedeckt, die mit Siegellack luftdicht aufgesetzt waren, und dann 18 Stunden lang bei 15° abkühlen gelassen.

In diese Sol- bzw. Gelproben brachten wir die Magnetspitze und das Nickelteilchen hinein. — Wie schon gesagt, handelt es sich in den

[1]) Seifriz, Bot. Gaz. **70**, 360 (1920).

[2]) Siehe z. B. P. v. Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 75 (1903).

nachfolgenden Versuchen stets um Teilchen von 18 μ Durchmesser. — Welchen Abstand zwischen beiden man zu wählen hat, hängt von der Konzentration der Gelatine ab, im Mittel betrug er 2 mm. In verdünnteren Gelatinesolen stieg er bis auf 9 mm, während man in konzentrierteren Gelen die Magnetspitze auf 1 mm und weniger an das Teilchen heranbringen muss, um es in Bewegung zu setzen. Befinden sich Magnetspitze und Teilchen in der richtigen Entfernung voneinander und das Teilchen auf dem *O*-Strich der Okularmikrometerskala, so wird der Strom geschlossen und die Entfernung gemessen, die sich das Teilchen dem Magneten zu bewegt, d. h. die Strecke, um die die Gelatine gedehnt wird, vorausgesetzt, dass das Teilchen nach dem Abstellen des Stromes wieder in seine Ausgangslage zurückkehrt. In der 1·5%igen Handelsgelatine betrug z. B. die Strecke, auf die das Gel in dieser Weise gedehnt werden kann, 5 μ bei einem Abstand des Nickelteilchens von der Spitze von 1·98 mm. Nach dieser ersten Messung wird durch Verschieben des Kreuztisches der Trog mit dem Teilchen um einen Teilstrich — das sind 0·18 mm — näher an die Magnetspitze gerückt und ein zweiter Versuch in diesem neuen Abstand von 1·80 mm angestellt. Für die 1·5%ige käufliche Gelatine ergab sich eine Verschiebung von 7 μ. In dieser Weise wurden die Versuche fortgesetzt, bis die Elastizitätsgrenze erreicht ist und das Teilchen völlig durch die Gelatine hindurch an die Spitze gezogen wird. In der 1·5%igen Handelsgelatine betrug die Elastizitätsgrenze 38 μ und sie wurde bei einem Abstand von 0·36 mm vom Magneten erreicht. Es wurden bei der Handelsgelatine Konzentrationen von 0·7 bis 2% in der eben geschilderten Weise untersucht. Es versteht sich, dass bei diesen Messungen sehr verschiedene Vergrösserungen angewandt werden mussten; drei verschiedene Okulare und zwei Objektive wurden benutzt und die Totalvergrösserung bewegte sich zwischen 40 und 800.

Eine Konzentration von 0·8% war bei der Handelsgelatine die kleinste, bei der ein Teilchen von 18 μ Durchmesser schweben blieb. Bei der 0·7%igen Lösung fällt auch noch ein Teilchen von 7 μ Durchmesser. Die Messungen wurden durchgeführt, während das Teilchen langsam fiel. Bei den Konzentrationen unter 1·1% musste man bei dieser Gelatine die Magnetspitze in eine grössere Entfernung als 2 mm stellen, um Werte zu erhalten, die mit den bei höheren Konzentrationen gewonnenen unmittelbar vergleichbar waren. So wurde bei 0·8% eine Verschiebung von 9 μ bei einem Abstand von 8·64 mm gefunden, während derselbe Wert bei einer 2%igen Gelatinelösung in einer Entfernung von 0·54 mm gemessen wurde.

Tabelle 1.

Elastizitätsmessungen an Solen und Gelen der Handelsgelatine.

r in mm	Δ-Werte (in μ) der Konzentration													
	0·7	0·8	0·9	1·0	1·1	1·2	1·3	1·4	1·5	1·6	1·7	1·8	1·9	2·0%
8·64	18	9												
8·46		11												
8·28		13												
8·10		14												
7·92		16												
7·74		18												
7·56		18												
7·38		20												
7·20		20												
7·02		20												
6·84		22												
6·66		22												
6·48		23												
6·30		23												
6·12		25												
5·94		29												
5·76		31												
5·58		34												
5·40		36												
5·22		38												
5·04		40												
4·86		41												
4·68		47												
4·50		52	13	5										
4·32		56	16	11										
4·14		59	16	14										
3·96		61	18	16										
3·78		67	20	16										
3·60		72	20	18										
3·42		81	22	18										
3·24		90	23	23										
3·06		97	27	27										
2·88		104	31	32										
2·70		112	34	38										
2·52		122	36	41										
2·34		130	40	49										
2·16			47	56										
1·98			50	65	16	2	5		2					
1·80			54	72	20	5	7		4	2	2			
1·62			59	74	23	5	9	2	5	4	4			
1·44			72	76	25	7	13	4	7	7	5			
1·26			90		29	11	16	7	11	9	7	2		
1·08			112		36	18	18	13	14	11	11	4	2	2
0·90			115		41	27	23	18	18	13	14	5	4	4
0·72					49	47	29	23	22	20	18	9	7	5
0·54						54	36	29	32	29	23	14	13	9
0·36								36	38	32	29	18	18	14
0·18														18

In Tabelle 1 finden sich die Verschiebungswerte Δ für die verschiedenen Konzentrationen der Handelsgelatine, die sich zwischen 0·7 und 2% bewegen. In der ersten Spalte stehen die Abstände r des Teilchens von der Spitze in Millimeter, in den weiteren Spalten die Verschiebungen Δ in μ für die verschiedenen Konzentrationen. Der höchste Wert von Δ, der erreicht wurde, der unterste in jeder Spalte, $\Delta_{max.}$ ist die Elastizitätsgrenze. In der gleichen Weise sind in Tabelle 2 und 3 die Beobachtungen an der Lichtfilter- und Baktogelatine eingetragen.

Es sei hier schon darauf hingewiesen, dass der gleiche Wert von Δ mit wachsender Konzentration bei immer kleinerem r-Wert erreicht wird — man verfolge z. B. $\Delta = 18\ \mu$ — während $\Delta_{max.}$ ein Maximum zeigt für die Handelsgelatine bei 0·8%, für die Lichtfiltergelatine bei 0·7%.

Schon ein oberflächlicher Überblick lässt erkennen, dass die Zahlenwerte merklich unregelmässig sind. Dies ist in der Tat zutreffend, und es sei kurz auf die Ursache dieser Unregelmässigkeiten eingegangen.

Tabelle 2.

Elastizitätsmessungen an Solen und Gelen der Lichtfiltergelatine.

r in mm	Δ-Werte (in μ) der Konzentration							
	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0	1·2	1·4%
4·50	5	20	13					
4·32		31	16					
4·14		41	18					
3·96		52	20					
3·78		61	22					
3·60		76	23					
3·42		90	27					
3·24			31					
3·06			34					
2·88			38					
2·70			41					
2·52			46					
2·34			50					
2·16			54					
1·98			58	11	4			
1·80			63	18	5	2		
1·62			70	22	7	4	2	
1·44			77	25	9	5	4	
1·26			104	36	13	7	5	
1·08				49	18	9	7	2
0·90				54	22	13	9	4
0·72					27	18	13	5
0·54					36	30	18	13
0·36							31	16
0·18								22

Tabelle 3.

Elastizitätsmessungen an Solen und Gelen der Baktogelatine.

r in mm	Δ-Werte (in μ) der Konzentration						
	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0	1·2 %
4·50	14						
4·32	16						
4·14	18						
3·96	20						
3·78	22						
3·60	23						
3·42	27						
3·24	31						
3·06	34						
2·88	40						
2·70	43						
2·52	50						
2·34	54						
2·16	65						
1·98	72	9	4				
1·80		11	5	2	2		
1·62		13	11	4	4	2	
1·44		14	13	5	5	4	
1·26		18	16	9	9	5	2
1·08		22	20	14	14	11	4
0·90		27	29	18	18	14	5
0·72		34	40	23	23	18	5
0·54		45	47	27	27	22	7
0·36				36	36	27	16
0·18							

Die Ungleichförmigkeit der Gele ist dafür entscheidend wichtig. Misst man die Elastizität an verschiedenen Stellen ein und derselben Probe, so findet man bei gleichem r-Wert für die Handelsgelatine z. B. folgende Δ-Werte: 36·0, 32·4, 18·0, 25·2, 28·8, 23·4 μ. Man muss sich eben bewusst sein, dass ein Gel meist viel inhomogener ist als eine Lösung oder ein verdünntes Sol. Dies lässt sich makroskopisch, mikroskopisch und ultramikroskopisch nachweisen. Bringt man eine verdünnte Gelatinegallerte in einem langen Glasrohr zum Erstarren und lässt in ihr eine kleine Schrotkugel fallen oder in einem Winkel herabrollen, so sieht man, dass die Bewegung des Schrotes zitternd und ruckartig ist. An einer Stelle kann es sekundenlang fast völlig stecken bleiben, an einer anderen schiesst es plötzlich mit einer grösseren Geschwindigkeit vorwärts. Offenbar bewegt es sich durch ein Gebilde, das schon makroskopisch als heterogen anzusprechen ist, bei dem also festere und weniger feste Gebilde — und damit wohl auch konzentriertere und verdünntere — miteinander abwechseln. Lässt man da-

gegen ein Schrotkorn in der gleichen Weise durch Glycerin fallen, so ist seine Bahn ganz glatt und gleichförmig.

Bemerkenswert ist es, dass, wenn man ein Schrotkorn in dieser Weise durch ein Gelatinegel herabrollen lässt, die Struktur des Gels dadurch zerrissen wird, d. h. es bildet sich ein Pfad; lässt man also das Korn ein zweites Mal auf dem gleichen Wege herabrollen, so wird die Bahn in einer kürzeren Zeit durchlaufen. Die Zeiten werden bei mehreren aufeinanderfolgenden Proben immer kürzer, bis der Pfad durch die Gallerte gut geöffnet worden ist. Sobald dies der Fall, bleibt die Fallzeit konstant. Dies beobachtet man nicht nur in festen Gelen, sondern auch in recht verdünnten; z. B. durchrollte eine kleine Schrotkugel in einer 0·85%igen Lösung der Handelsgelatine eine Bahn von 30 cm Länge, die in einem Winkel von 20° gegen die Horizontale geneigt war, in 22 Sekunden. Liess man die Kugel den Pfad immer wieder herabrollen, so beobachtete man folgende Fallzeiten: 22, 14, 12, 10·6, 9·4, 8·6 Sekunden. Die Fallzeit von 8·6 Sekunden bleibt schliesslich konstant.

Der ungleichförmige Bau, der sich so makroskopisch verrät, ist auch mikroskopisch erkennbar. Wenn das kleine Nickelteilchen vom Magneten angezogen wird, so sieht man manchmal, wie es durch ein Gebiet geringerer Festigkeit vorspringt. Die Länge solcher Gebiete beträgt 18 bis 36 μ. Oder das Teilchen berührt ein Gebiet grösserer Festigkeit. Das zeigt sich einmal an einem sehr kleinen A-Wert oder auch daran, dass das Teilchen plötzlich von seiner Bahn abgelenkt wird, weil es von einem Gebiet grösserer Festigkeit zur Seite gedrängt wird.

Dass Gelatinegel auch bei der ultramikroskopischen Untersuchung sich als im gröberen Sinne als heterogen erwies, erkannte schon Bachmann[1]). Er fand, dass die Mizellen bei der Umwandlung eines Sols in ein Gel zusammentreten, grössere Gruppen bilden, die sich ihrerseits gleichfalls zu noch grösseren Gruppen vereinigen. Zwischen diesen grösseren Gruppen ist die Flüssigkeit ziemlich frei von Mizellen.

Wir glauben, dass diese Ungleichförmigkeit des Gelbaues in erster Linie daran schuld ist, dass die Elastizität eines Gelatinegels an verschiedenen Stellen so stark verschieden ist. Es kann natürlich auch noch dafür wichtig sein, dass die Gelatine kein chemisch einheitliches Gebilde ist, und dass andere Umstände, wie die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, die Elastizität beeinflussen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 125 (1911).

Die Handelsgelatine zeigte die grösste Ungleichförmigkeit. Hierfür mag neben den eben erörterten mechanischen Umständen die geringe chemische Reinheit die Ursache sein. Die Spezialgelatinen, wie die Lichtfilter- und Baktogelatine, gaben weit regelmässigere Elastizitätswerte, die immerhin doch noch merklich veränderlich waren. Um dieser Fehlerquelle zu begegnen, wurde eine grosse Zahl von Einzelmessungen ausgeführt und von ihnen der Mittelwert genommen. Jede Zahl in den Tabellen 1—3 ist ein solcher Mittelwert.

Ehe wir auf die Frage der Abhängigkeit der Elastizität und Elastizitätsgrenze von der Gelatinekonzentration eingehen, ist es wichtig, sich klar zu werden, wie weit die Flüssigkeiten verschiedener Konzentration Sole oder Gele sind. Bei der Handelsgelatine ist die 0·7%ige Lösung makroskopisch eine homogene Flüssigkeit. Man würde sie ohne Zögern als ein Sol bezeichnen. Sie ist nur wenig zähe und lässt sich glatt und frei giessen. Das 18 μ-Teilchen bleibt in ihr nicht in der Schwebe, auch das 7 μ-Teilchen fällt langsam; die Elastizität wurde gemessen, während das Teilchen fiel. Eine 0·8%ige Lösung ist erheblich zäher. In einem Kapillarviskosimeter[1]) nach Art des Traubeschen gemessen etwa 3 mal zäher als Wasser und 30 mal weniger zähe als Glycerin. Sie sieht oberflächlich betrachtet wie ein Sol aus, lässt freilich bei näherem Zusehen kleine gallertige Teilchen erkennen. Obwohl etwas klumpig, lässt sie sich frei giessen. Die 0·9%ige Lösung ist etwa 4mal zäher als Wasser, ganz klumpig, träge beim Ausgiessen. Die 1%Lösung ist ein weiches, ungleichförmiges Gel, von dem Teile noch solartig zu sein scheinen. Sie ist etwa 5mal so zähe wie Wasser. Die 1½%ige Lösung erscheint durch und durch gelartig, allerdings ist sie weich und wenig homogen. Die 2%ige Lösung gibt ein sehr festes, ziemlich homogenes Gel.

Lichtfiltergelatine gibt bei der gleichen Konzentration zähere Gebilde, Baktogelatine noch zähere. Es lassen sich folgende Vergleiche ziehen:

Einer Konzentration von 0·4% der Baktogelatine
entspricht eine von 0·5% der Lichtfiltergelatine
und eine von 0·7% der Handelsgelatine.

---

[1]) Bei den verdünnteren Lösungen wurde eine Kapillare von ½ mm Weite benutzt, bei den konzentrierteren eine von 1 mm Weite. Genauere Angaben der in dieser Weise gemessenen Zähigkeitswerte erscheinen uns wertlos, da sie sicher nicht eindeutig gekennzeichnet sind, allein schon weil durch das Fliessen in den Kapillaren die Gelstruktur zerrissen wird.

Einer Konzentration von 0·5% der Baktogelatine
entspricht eine von 0·7% der Lichtfiltergelatine
und eine von 1·0% der Handelsgelatine.

Einer Konzentration von 1·0% der Baktogelatine
entspricht eine von 1·2% der Lichtfiltergelatine
und eine von 1·8% der Handelsgelatine.

Die letzterwähnten Konzentrationen geben feste Gele, die ungestützt stehen bleiben.

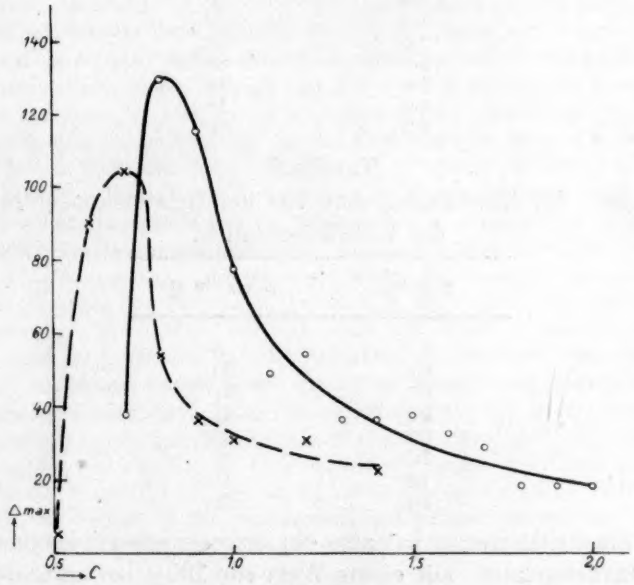


Fig. 2.

Wir gehen also bei den gewählten Konzentrationen von einem ausgesprochenen Solzustand in einen ebenso ausgesprochenen Gelzustand über. Gerade die Übergangskonzentrationen zeichnen sich durch ihr elastisches Verhalten aus. Dies ist namentlich auffallend bei der Elastizitätsgrenze. In Fig. 2 sind als Abszissen die Gelatinekonzentration c in Prozenten aufgetragen, als Ordinaten die Elastizitätsgrenze $\Delta_{max.}$ in μ. Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf die Handelsgelatine, die gestrichelte auf die Lichtfiltergelatine. Die entsprechenden Zahlen finden sich in den Tabellen 4 und 5.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Elastizitätsgrenze von der Gelatinekonzentration bei der Handelsgelatine.

c in %	$\Delta_{max.}$ in μ
0·7	18
0·8	130
0·9	115
1·0	76
1·1	49
1·2	54
1·3	36
1·4	36
1·5	38
1·6	32
1·7	29
1·8	18
1·9	18
2·0	18

Tabelle 5.

Abhängigkeit der Elastizitätsgrenze von der Gelatinekonzentration bei der Lichtfiltergelatine.

c in %	$\Delta_{max.}$ in μ
0·5	5
0·6	90
0·7	104
0·8	54
0·9	36
1·0	31
1·2	31
1·4	22

Die Elastizitätsgrenze hat also ein ausgesprochenes Maximum, das für die Handelsgelatine mit einem Wert von 130 μ bei einer 0·8%igen Lösung liegt, für die Lichtfiltergelatine mit 104 μ bei einer 0·7%igen Lösung. Anstieg und Abfall sind steil. So hat man bei der Handelsgelatine in einer 0·7%igen Lösung ein $\Delta_{max.}$ von 18 μ, bei der Lichtfiltergelatine in einer 0·5%igen Lösung eines von 5 μ, und schon bei einem Gehalt von 1·3 (bei der Handelsgelatine) und 0·9 (bei der Lichtfiltergelatine) ist das $\Delta_{max.}$ auf 36 μ wieder herabgesunken und fällt dann von dort weiter auf 18 μ bei einem Gehalt von 2% bei der Handelsgelatine, auf 22 μ bei einem Gehalt von 1·4% bei der Lichtfiltergelatine. Bei der kleinen Konzentration ist die Elastizitätsgrenze gering, weil das Sol so wenig elastisch ist und man in erster Linie mit seiner inneren Reibung zu rechnen hat. Bei den festen Gelen ist

die Elastizitätsgrenze wieder klein: sie verhalten sich mehr wie stahlartige Gebilde, während man in dem mittleren Konzentrationsgebiete ein Verhalten wie das des Kautschuks hat.

Wie sich die Elastizität selbst mit der Konzentration ändert, wird zweckmässig erst erörtert, wenn später die mathematische Beziehung zwischen der Dehnung und der angewandten Kraft dargelegt wird. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass das Gel mit wachsender Konzentration immer elastischer wird. Der Abstand, bei dem eine bestimmte Dehnung, etwa von 18 μ erzielt wird, wird mit wachsendem Gehalt immer kleiner, d. h. die erforderliche Kraft immer grösser.

Auf eine Eigentümlichkeit der Gelatinesole und -gele muss noch aufmerksam gemacht werden, die wichtig ist, und durch die man bei den Messungen getäuscht werden kann. Auf Gelatinesolen und -gelen bildet sich beim Erkalten eine scharf ausgeprägte Oberflächenhaut, die ganz andere elastische Eigenschaften hat, als man sie innerhalb des Sols bzw. Gels findet. Bringt man also ein Nickelteilchen nicht in das Innere, sondern nur in die Oberfläche, so wird es nur wenig bewegt, die Elastizitätsgrenze ist gering, die Elastizität hoch. In einem 1·2%-Gel der Handelsgelatine wurde z. B. in der Oberflächenhaut eine Elastizitätsgrenze $\Delta_{max.}$ von 9 μ erreicht bei einem Abstand von 0·18 mm von der Spitze. Innerhalb der Gallerte wurde diese Dehnung schon bei einem Abstand von 1·62 mm erreicht und die Elastizitätsgrenze $\Delta_{max.}$ betrug 54 μ.

Unsere Versuche genügen noch nicht, um das Auftreten dieser Haut zu erklären. Dass es sich um eine reine Adsorptionshaut infolge der Oberflächenspannung handelt, wie sie bei Lösungen von Farbstoffen, Peptonen u. dgl. bekannt ist[1]), schien uns zunächst etwas unwahrscheinlich, wenn wir auch jetzt dieser Meinung zuneigen. Wir glaubten zuerst, es handle sich um ein Austrocknen der Oberfläche beim Abkühlen und Erstarren. Aus diesem Grunde gossen wir ein und dieselbe Lösung noch warm (etwa 60°) in eine Reihe von Trögen. Einige blieben offen an der Luft stehen, andere wurden in eine feuchte Kammer gestellt, wieder andere luftdicht versiegelt. Die letztgenannten waren möglichst voll angefüllt, so dass nur ein kleiner Luftraum blieb, den man als mit Wasserdampf gesättigt ansehen durfte. Dann liess man sie etwa 18 Stunden lang stehen, bis die Gelatine in den konzentrierteren Lösungen erstarrt war. Zu unserer Überraschung stellte sich heraus, dass sich unabhängig von der Konzentration der Lösung in der Grenze von 0·1 bis 1% und unabhängig davon, unter welchen Bedingungen die Gelatine abgekühlt war — ob sie offen, in der feuchten Kammer oder im versiegelten Trog gestanden hatte — in allen Fällen eine feste, sehr elastische Haut gebildet hatte. So war z. B. bei einer Probe von 1·2% Gelatine in einem versiegelten Trog die Elastizitätsgrenze sogar noch etwas kleiner als bei der gleichstark konzentrierten Probe, die offen an der Luft gestanden hatte. Auch ein Gelatinesol von 0·1% Gehalt zeigte eine Elastizitätsgrenze und Elastizität, die ungefähr denen eines weichen Gels von 1·2% gleich war. Solange die Sole und Gele noch warm waren, merkte man nichts von dieser Oberflächenhaut, die Elastizitätsgrenze war hoch, die Elastizität gering. Dies gilt für Konzentrationen von 0·1, 1 und 2%. Jedenfalls spielt das Austrocknen, wenn überhaupt, nur eine geringe Rolle. Der kleine Einfluss der Konzentration deutet auf eine Ober-

[1]) Siehe z. B. Ramsden, Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt., 1894, S. 517; Metcalf, Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 1 (1905); Rohde, Ann. d. Physik (4) **19**, 935 (1906).

flächenspannungswirkung hin. Er erinnert an die niedrige konstante Oberflächenspannung in einem verhältnismässig grossen Konzentrationsgebiet, wie man sie bei den wässerigen Lösungen vieler kapillaraktiver organischer Stoffe findet[1]).

Das Verhalten von Seifenlösungen.

Sehr bemerkenswert war das verschiedenartige Verhalten der Lösungen von *Na*-Stearat und *Na*-Oleat (beides Kahlbaum-Präparate). Die *Na*-Stearatlösung verhielt sich bezüglich der Elastizitätsgrenze und Elastizität, auch was die Abhängigkeit von der Konzentration anbetrifft, den Gelatinesolen und -gelen sehr ähnlich. Eine 0·1% ige Lösung hatte eine Elastizitätsgrenze von 131 μ, ungefähr der einer 0·8% igen Lösung der Handelsgelatine entsprechend (130 μ nach Tabelle 1). Dabei ist diese Seifenlösung noch nicht doppelt so „zähe" wie Wasser mit dem Viskosimeter gemessen. Die 0·3% ige Lösung hatte eine Elastizitätsgrenze von 72 μ, also der einer 1% igen Gelatinelösung entsprechend (siehe Tabelle 1). Die 0·5% ige Lösung gab ein festes Gel. Seine Elastizitätsgrenze und Elastizität entsprechen denen eines 2% igen Gelatinegels. Selbst eine 0·05% ige Lösung verrät elastische Eigenschaften, obwohl sie kaum zäher als Wasser ist und ein Nickelteilchen von 18 μ in ihr nicht zum Schweben gebracht werden kann. Denn bewegt man in ihr die Nadel des Mikromanipulators, so hat man aus dem Widerstand und der Art der Bewegung völlig den Eindruck eines elastischen Gels, keiner Flüssigkeit. In Tabelle 6 finden sich die Messungen, die mit *Na*-Stearatlösungen angestellt wurden.

Tabelle 6.

Elastizitätsmessungen an Solen und Gelen von Natriumstearat.

r in mm	Δ-Werte (in μ) der Konzentration		
	0·1	0·3	0·5%
9·00	22		
4·50	131		
1·98		1	
1·80		1	
1·62		2	
1·44		5	
1·26		9	
1·08		13	
0·90		16	
0·72		23	2
0·54		45	4
0·36		72	7
0·18			14
0·09			18

[1]) Siehe z. B. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 136 ff.

Ganz anders verhält sich eine Lösung von oleinsaurem Natrium. Selbst eine 40%ige Lösung, deren Zähigkeit 400 mal grösser als Wasser ist, lässt nicht die geringste Elastizität erkennen: das durch den Magneten bewegte Teilchen bleibt beim Aufhören der Kraft unverrückt an seiner Stelle stehen. Das Natriumoleat gibt also Lösungen, die, obwohl sie sehr zähe sind, keine Elastizität zeigen, das Natriumstearat solche, die stark elastisch sind, obwohl ihre Zähigkeit vom Wasser nicht merklich verschieden ist.

Das Verhalten von Eieralbumin.

In einem Ei ist Albumin in zwei verschiedenen Konzentrationen vorhanden (eigentlich in drei, wenn man das Eiweiss der Eischnur mit berücksichtigt); die eine von geringerer Festigkeit, die zuerst ausfliesst, wenn das Ei geöffnet wird, die zweite von höherer, die den grösseren Teil des Eiereiweisses ausmacht. Das erstgenannte, leicht flüssige Eiweiss ist sehr wenig elastisch. Die Hauptmenge des Eiweisses zeichnet sich dagegen durch eine hohe Elastizitätsgrenze aus, der höchsten, die wir bisher beobachtet haben: 250 μ in einem Abstand von 0·72 mm von der Spitze (das höchste bei der Gelatine erreichte $\Delta_{max.}$ betrug 130 μ). Es dauert 30 Sekunden, bis man den Wert erreicht hat. — Es sei hier bemerkt, dass sich alle Angaben der Elastizitätsgrenze auf ein Nickelteilchen von 18 μ beziehen; bei einem doppelt so grossen wurde eine Grenze von 500 μ erreicht. — Die Elastizität ist dagegegen nicht so sehr gross. Sie entspricht etwa einer 1·1%igen Lösung der Handelsgelatine.

Das Verhalten von Vanadinpentoxyd-, Eisenhydroxyd- und Benzopurpurinsol.

Diese Sole wurden untersucht, weil sie stark doppelbrechend sind, und es bei dieser Doppelbrechung eine Reihe von Erscheinungen gibt, die man verstehen würde, falls die Sole elastische Eigenschaften hätten. Bei einigen war dies in der Tat der Fall. So bei einem Vanadinpentoxydsol, das etwa 9 g Vanadinpentoxyd im Liter enthielt, zur Zeit der Untersuchung drei Jahre alt und etwa 8 bis 10 mal „zäher“ als Wasser war. Es ergab eine Elastizitätsgrenze von 12 μ bei einem $r = 4$ mm. Ein etwa 10 Jahre altes Fe_2O_3-Sol (Ferrum oxydatum dialysatum) liess keine Elastizität erkennen. Wohl aber ein wässeriges Benzopurpurinsol, das 0·025%ig war und 0·1 Millimol $BaCl_2$ im Liter enthielt. Es hatte eine Elastizitätsgrenze von 36 μ in einem Abstand von 4 mm.

Auf die Schlüsse, die man aus diesem Verhalten ziehen kann, sei später eingegangen.

Verhalten von Glycerin und von einer gesättigten Zuckerlösung.

Diese beiden Flüssigkeiten zeigen gar keine Elastizität. Das Nickelteilchen lässt nicht die geringste rückläufige Bewegung erkennen, wenn man die magnetische Kraft aufhören lässt.

Verhalten einer benzolischen Paragummilösung.

Überraschend war das Verhalten dieser Lösung, von der ja bekannt ist, dass sie ausgesprochen elastische Eigenschaften hat, wenn sie einige Minuten mit der Luft in Berührung gewesen ist. Es stellte sich heraus, dass nur die Oberfläche eine starke Elastizität hat, im Inneren war eine solche überhaupt nicht zu erkennen.

Theoretischer Teil.

1. Prüfung des Hookeschen Gesetzes.

Das Hookesche Gesetz, das die elastischen Vorgänge weitgehend beherrscht, lautet bekanntlich in der ganz allgemeinen Form: Die elastische Veränderung ist der Beanspruchung proportional. In unserem Falle kann man als elastische Veränderung zunächst die Verschiebung Δ ansehen, als Beanspruchung die magnetische Kraft P. Es wäre also

$$\Delta = kP. \tag{1}$$

Hier ist k der sogenannte Elastizitätskoeffizient

$$k = \frac{\Delta}{P}. \tag{2}$$

Hält man P konstant, so ist die beobachtete Verschiebung ein Mass für den Elastizitätskoeffizienten. Bei der Dehnung eines Stabes entspricht diese Verschiebung der Dehnung des Stabes. Nimmt man also den Elastizitätskoeffizienten als Massstab, so erscheint Stahl als wenig elastisch, denn auch bei grossem P ist die Dehnung und damit der Elastizitätskoeffizient klein.

Man bevorzugt meist, wie wir dies auch tun, den reziproken Wert von k, den Elastizitätsmodul E, zum Kennzeichnen des elastischen Verhaltens. Es ist

$$E = \frac{P}{\Delta}. \tag{3}$$

Hält man Δ konstant, so ist der Elastizitätsmodul um so grösser, je grösser die Kraft ist, die man zum Hervorrufen der Verschiebung nötig hat. Stahl ist also ein Stoff von hohem Elastizitätsmodul, und es steht im Einklang mit seinem ganzen Verhalten, wenn man ihn als

sehr elastisch bezeichnet. Freilich hat Kautschuk einen kleinen Elastizitätsmodul, ist also wenig elastisch. Dies ist aber keineswegs unzutreffend. Was ihn auszeichnet, ist die hohe Elastizitätsgrenze, und diese ist ja unabhängig von dem Elastizitätsmodul.

Bei unseren Versuchen massen wir unmittelbar eine Verschiebung Δ, ferner einen Abstand r zwischen der Magnetspitze und dem Metallteilchen.

Man hat allen Grund, anzunehmen, dass r die wesentliche, wenn nicht die alleinige Grösse ist, mit der sich die Kraft P stark verändert. Die Versuchsbedingungen sind offenbar nicht so, dass sie eine strenge Berechnung gestatten. Einmal ist der Abstand von Magnetspitze und Teilchen klein, ferner macht die Kugelform der Teilchen die Bedingungen wenig eindeutig. Aus Erörterungen mit Fachgenossen ging hervor, dass man doch zunächst geneigt sein würde, eine Abnahme der Kraft P mit der dritten Potenz des Abstandes r anzunehmen. Dieser Ansatz bewährte sich nicht. Wohl aber gelangte man aus Gründen, die wir noch nicht haben aufklären können, zu einleuchtenden Ergebnissen, wenn man die Kraft dem Quadrat des Abstandes umgekehrt proportional setzte, also

$$P = \frac{\varkappa}{r^2}. \tag{4}$$

Hierbei hat das Metallteilchen eine konstante Grösse und zwar handelt es sich um Versuche mit den 18 μ grossen Teilchen, und es werden auch die geometrischen Bedingungen als konstant angesehen. Bei der Dehnung eines Stabes hat man ja die Gleichung

$$E = \frac{Pl}{\Delta q},$$

wo l und q Länge und Querschnitt des Stabes bedeuten; Einflüsse, wie sie in den $\frac{l}{q}$ stecken, sollen also bei unseren Versuchen als konstant gelten.

Setzt man nun P aus (4) in (3) ein, so ergibt sich

$$E = \frac{\varkappa}{\Delta r^2}. \tag{5}$$

Diese Gleichung wird in der Tat von unseren Versuchen weitgehend erfüllt, wie die Tabellen 7 und 8 zeigen, und zwar wurde in ihnen die Konstanz des Ausdrucks

$$\Delta r^2 = \frac{\varkappa}{E}$$

geprüft.

Tabelle 7.

Prüfung der Konstanz des Ausdrucks Δr^2 (Handelsgelatine 0·8%).

r in mm	Δ in mm	Δr^2
8·64	0·009	0·7
8·46	0·011	0·8
8·28	0·013	0·9
8·10	0·014	0·9
7·92	0·016	1·0
7·74	0·018	1·1
7·56	0·018	1·0
7·38	0·020	1·1
7·20	0·020	1·0
7·02	0·020	1·0
6·84	0·022	1·0
6·66	0·022	1·0
6·48	0·023	1·0
6·30	0·023	0·9
6·12	0·025	0·9
5·94	0·029	1·0
5·76	0·031	1·0
5·58	0·034	1·1
5·40	0·036	1·1
5·22	0·038	1·0
5·04	0·040	1·0
4·86	0·041	1·0
4·68	0·047	1·0
4·50	0·052	1·1
4·32	0·056	1·0
4·14	0·059	1·0
3·96	0·061	1·0
3·78	0·067	1·0
3·60	0·072	0·9
3·42	0·081	0·9
3·24	0·090	0·9
3·06	0·097	0·9
2·88	0·104	0·9
2·70	0·112	0·8
2·52	0·122	0·8
2·34	0·130	0·7

Dass grössere Unregelmässigkeiten vorhanden sind, ist nicht überraschend, wenn man die erheblichen, früher erörterten Schwierigkeiten erwägt (siehe S. 242).

Bisher handelte es sich, wie gesagt, um die Versuche mit 18 μ grossen Teilchen. Es wurden nun einige Messungen mit Teilchen verschiedener Grösse angestellt und zwar noch mit solchen von 8, 28 und 36 μ Durchmesser. Statt der Gleichung (5) erwies sich jetzt ein Ausdruck

$$\frac{a^2}{\Delta r^2} = \text{konst.} \qquad (6)$$

Tabelle 8.

Prüfung der Konstanz des Ausdrucks Δr^2 (Baktogelatine 0·5%).

r in mm	Δ in mm	Δr^2
4·50	0·014	0·28
4·32	0·016	0·30
4·14	0·018	0·31
3·96	0·020	0·31
3·78	0·022	0·31
3·60	0·023	0·30
3·42	0·027	0·32
3·24	0·031	0·33
3·06	0·034	0·32
2·88	0·040	0·33
2·70	0·043	0·31
2·52	0·050	0·32
2·34	0·054	0·30
2·16	0·065	0·30
1·98	0·072	0·28

als gültig, in der a der Radius des kugelförmig angenommenen Teilchens ist. Auch für diese Beziehung haben wir noch keine bündige Erklärung. Tabelle 9 zeigt, dass Gleichung (6) in der Tat in gewissem Umfange erfüllt ist. Die Abweichungen sind kaum grösser als die Unsicherheiten in den Werten Δ. Diese rühren einmal von der Ungleichförmigkeit der Gelatine her und dann davon, dass die Teilchen nicht immer streng kugelförmig sind. Der letztere Umstand macht sich besonders stark bei dem kleinsten, 8 μ grossen Teilchen bemerkbar, bei dem es auch an sich schwer ist, die Grösse genau festzustellen. Hier stimmt Gleichung (6) nicht, was aber aus den eben angeführten Gründen verständlich ist.

Tabelle 9.

Prüfung der Konstanz des Ausdrucks $\frac{a^2}{\Delta r^2}$ für Teilchen verschiedener Grösse. (Versuche mit 0·7%iger Baktogelatine.)

r in mm	Teilchen vom Durchmesser $2a = 18\ \mu$		$2a = 28\ \mu$		$2a = 36\ \mu$	
	Δ in μ	$\frac{a^2}{\Delta r^2}$	Δ in μ	$\frac{a^2}{\Delta r^2}$	Δ in μ	$\frac{a^2}{\Delta r^2}$
1·80	7	3·5	22	2·8	40	2·5
1·62	11	2·9	29	2·6	47	2·6
1·44	14	2·7	32	2·9	54	2·9
1·26	18	2·8	36	3·4	72	2·8
1·08	22	3·2	45	3·7	90	3·1
0·90	27	3·7	50	(4·8)	108	3·7

2. Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Konzentration.

Nach den Ergebnissen des vorangehenden Abschnittes lässt sich die Abbängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Gelatinekonzentration zahlenmässig fassen. Nach Gleichung (5) ist er ja dem Ausdruck $\frac{1}{\Delta r^2}$ proportional, und dieser hat sich ja für eine bestimmte Gelatine-

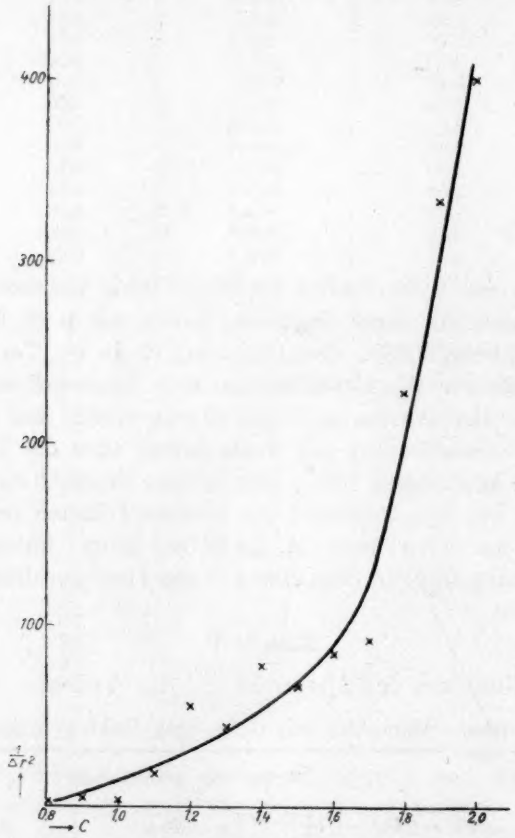


Fig. 3.

konzentration als konstant bewährt. In Tabelle 10 findet sich die Konzentration c der Gelatine (Handelsgelatine) den Werten von $\frac{1}{\Delta r^2}$ zugeordnet und in Fig. 3 die entsprechende bildliche Darstellung.

Man sieht, dass der Übergang von Sol zu Gel offenbar ganz stetig ist und der Elastizitätsmodul mit wachsender Konzentration stark an-

Tabelle 10.
Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Konzentration bei der Handelsgelatine.

c in %.	$\frac{1}{\Delta r^2}$
0·8	1
0·9	4
1·0	4
1·1	19
1·2	56
1·3	43
1·4	77
1·5	67
1·6	83
1·7	91
1·8	227
1·9	333
2·0	400

steigt. Er ist anscheinend einer hohen Potenz der Gelatinekonzentration proportional. Die Messungen sind noch nicht genau genug, dass sich eine weitere Auswertung in diesem Sinne lohnte. Nur sei bemerkt, dass sich der Elastizitätsmodul der zweiten Potenz des Gelatinegehaltes proportional erwies, wenn man ihn auf Grund der Dehnung von Gelatinezylindern bestimmte[1]).

Tabelle 11.
Vergleich des Elastizitätsmoduls von Handels- und Baktogelatine.

Handelsgelatine		Baktogelatine	
c in %	$\frac{1}{\Delta r^2}$	c in %	$\frac{1}{\Delta r^2}$
0·8	1	—	—
0·9	4	—	—
1·0	4	0·5	3
1·1	19	—	—
1·2	56	0·6	37
1·3	43	—	—
1·4	77	0·7	43
1·5	67	—	—
1·6	83	0·8	83
1·7	91	0·9	100
1·8	227	1·0	149
1·9	333	—	—
2·0	400	1·2	416

[1]) Siehe Leick, Ann. d. Physik (4) **14**, 139 (1904).

Übrigens lässt sich der auf S. 244 durchgeführte Vergleich der verschiedenen Gelatinelösungen bezüglich ihrer „Zähigkeit" zahlenmässig gestalten, wenn man ihre $\frac{1}{\Delta r^2}$-Werte vergleicht. Dies ist in Tabelle 11 (S. 255) für die Handelsgelatine und Baktogelatine geschehen. Man sieht, wie tatsächlich eine 0·5% ige Baktogelatine einer etwa 1·0% igen Lösung der Handelsgelatine entspricht und eine 1% ige Lösung der Baktogelatine einer 1·8% igen Lösung der Handelsgelatine.

3. Bedeutung der Versuche für den Sol- und Gelzustand.

Zunächst bestätigten die Versuche das schon von anderen gefundene Ergebnis, dass der Sol- und Gelzustand ganz stetig ineinander übergehen. Besonders schlagend sind in dieser Richtung die Versuche von Mc Bain[1]). Er konnte ja zeigen, dass Seifensole und -gele bezüglich vieler Eigenschaften, wie Brechungskoeffizient, Dampfdruck, Leitfähigkeit bei gleichem Seifengehalt nicht voneinander zu unterscheiden sind. Sie sind nur dadurch verschieden, dass die Gele starrer und elastischer sind als die Sole. Aus unseren Versuchen geht hervor, dass jedenfalls auch die Sole vielfach elastisch sind, merklich weniger als die Gele, und dass auch bezüglich der Elastizität der Übergang von Sol zu Gel stetig durchlaufen wird. Wie schon gesagt, ist es nicht neu, dass viele Sole ein elastisches Verhalten zeigen. Es wurde namentlich eine Elastizität der Scherung beim Drehen eines festen Körpers in einem Sol durch Schwedoff[2]) u. a. nachgewiesen. Neu ist wohl der Nachweis, dass die Elastizitätsgrenze bei Gelatine- und Seifensolen und -gelen in so ausgeprägter Weise vom Gehalt abhängt. Sie zeigt ein Maximum im Gebiet des Überganges vom Sol zum Gel. In diesem Gebiet ist die Fähigkeit, sich zu Fäden ausziehen zu lassen, am stärksten bemerkbar. So kommt es vielleicht auch bei Lösungen, die zur Herstellung von Kunstseide gebraucht werden, darauf an, dass sie sich im Gebiet des Maximums der Elastizitätsgrenze befinden.

Weiter möchten wir mit Hatschek[3]) und W. R. Hess[4]) folgern, dass die in der üblichen Weise mit dem Ostwaldschen Viskosimeter gemessene „Zähigkeit" eines Sols nicht ohne weiteres wirklich eine Zähigkeit ist, sondern in vielen Fällen weitgehend durch die Elastizität gefälscht wird. Man wird sich stets, etwa unter Verwendung des von

[1]) Mc Bain und Frl. Laing, Journ. Chem. Soc. **117**, 1506 (1920).
[2]) Loc. cit., S. 233.
[3]) Loc. cit., S. 233.
[4]) Loc. cit., S. 233.

W. R. Hess gebauten Viskosimeters davon überzeugen müssen, ob der Zähigkeitskoeffizient vom Druck unabhängig ist, wie es das Poiseuillesche Gesetz verlangt. Versuche, die in unserem Institut von Fräulein Schalek ausgeführt wurden, ergaben, dass z. B. jenes oben erwähnte V_2O_5-Sol, das ja eine merkliche Elastizität zeigte, auch bei kleinen Drucken grosse Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz aufwies. Es kommt beim Durchfliessen der Kapillaren nicht bloss auf die Zähigkeit an, sondern auch auf die elastische Kraft, die das Sol zusammenhält und die sich dem Ausfliessen entgegenstemmt. Erst bei einem genügend grossen Druck wird die Elastizitätsgrenze überschritten, das Sol zerrissen, und die Ausflusszeit ist dann wesentlich durch die Zähigkeit bedingt.

Übrigens kann man auch auf dem von uns eingeschlagenen Wege die Zähigkeit von Solen und Gelen messen, nicht nur ihre Elastizität. Man muss dann die magnetische Kraft länger auf das Metallteilchen einwirken lassen, so dass es sich nach der ersten durch die Elastizität bedingten Verrückung viel langsamer unter Überwindung der Zähigkeit weiter bewegt. Es ist geplant, Versuche in dieser Richtung weiterzuführen.

Man könnte die Frage aufwerfen: Haben nur Sole elastische Eigenschaften, die gelatinieren können, oder kommen sie auch bei solchen Solen vor, bei denen dies nicht der Fall ist? So neigt Kruyt[1]) der Meinung zu, dass nur die gelatinierenden Sole die eben erwähnten Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz zeigen, nur bei diesen hätte man also mit elastischen Eigenschaften zu rechnen. Unsere Versuche genügen nicht, um diese Frage zu entscheiden. Es sei aber bemerkt, dass das oben erwähnte, doppelbrechende V_2O_5-Sol seit Jahren dauernd diese Eigenschaft hat und also, wie gleich zu erörtern sein wird, wohl auch seit Jahren elastisch ist, und dass bis zu sieben Jahre alte V_2O_5-Sole mit einer solchen Doppelbrechung und also wohl auch mit einer solchen Elastizität in unserem Laboratorium vorhanden sind.

Unverändert bleibt die Schwierigkeit, dass man nicht einsieht, welche Veränderung vor sich geht, wenn sich ein Sol in ein Gel verwandelt, da sich so viele Eigenschaften unverändert erhalten und nur die Elastizität so stark zunimmt. Vielleicht wird man ausgesprochener, als es die Theorie von Zsigmondy und Bachmann[2]) annimmt, damit

[1]) Kruyt und de Jong, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 252 (1922).

[2]) Siehe vor allem Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 356 (1911); Physik. Zeitschr. **14**, 1098 (1913); Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 125 (1911); **79**, 202 (1912).

rechnen müssen, dass in den Gelen die Mizellen zum Teil zu lockeren Verbänden, etwa langen Fäden zusammengetreten sind, und dass deren Erstarrung das elastische Verhalten bedingt. Solche Fäden finden sich vielleicht auch in den elastischen Solen. So ist es nach neueren, von Szegvari ausgeführten, ultramikroskopischen Untersuchungen sehr wahrscheinlich, dass auch in nicht koagulierten Solen von Vanadinpentoxyd und Benzopurpurin, mochte man mit dem Spalt- oder Kardioidultramikroskop beobachten, fadenartige Gebilde enthalten sind. Sie bestehen aus den langgestreckten Mizellen, die ihre Freiheit noch nicht völlig verloren haben, denn sie zeigen eine flimmernde Bewegung. In dem alten Fe_2O_3-Sol waren derartige Gebilde nicht zu beobachten, und es ist bemerkenswert, dass gerade das V_2O_5- und Benzopurpurinsol sehr merkliche Elastizität erkennen liessen, das Fe_2O_3-Sol nicht.

Jedenfalls macht es, wie schon kurz erwähnt, die Elastizität dieser Sole gut verständlich, weshalb sie eine dauernde Doppelbrechung zeigen. Während bei einem frischen, nicht zu konzentrierten V_2O_5-Sol, dem Fe_2O_3-Sol und einem elektrolytärmeren Benzopurpurinsol die durch Rühren erzeugte Doppelbrechung sofort verschwindet, wenn die Flüssigkeit zur Ruhe gekommen ist, beobachtet man bei dem alten, von uns untersuchten V_2O_5-Sol und dem elektrolytreicheren Benzopurpurinsol eine dauernde Doppelbrechung, d. h. also: zwischen gekreuzten Nikol plackenartige Aufhellung wie bei dem Schmelzen flüssiger Kristalle[1]. Man kann also annehmen, dass, wenn die doppelbrechenden Gebilde des Sols durch eine Bewegung verzerrt werden, der Ausgleich, wie bei der elastischen Nachwirkung, nicht so rasch zustande kommt wie bei einem frischen Sol mit seinen in lebhafter Molekularbewegung befindlichen Teilchen.

Dass diese Untersuchung für die Frage des Zustandes, in dem sich das Protoplasma befindet, von Belang ist, leuchtet ein. Damit hängt auch zusammen, ob das Protoplasma als Sol oder als Gel anzusehen ist, ob es mit Wasser mischbar ist, wie das Wasser in ihm gebunden ist und was eigentlich seine „Zähigkeit" zu bedeuten hat. Eine Untersuchung des einen von uns[2] hat gezeigt, dass das lebende Protoplasma selten eine „Zähigkeit" hat, die kleiner ist als die einer 0·4 %igen Lösung der Baktogelatine, meistens eine deutlich höhere.

[1] Es wurde zu prüfen versucht, ob die doppelbrechende Schmelze des *p*-Azoxyphenetols elastische Eigenschaften hat. In der Schmelze sind aber zu heftige Strömungen vorhanden, und das Nickelteilchen blieb nicht an Ort und Stelle.

[2] Seifriz, loc. cit., S. 238.

Nun hat nach unseren Versuchen eine 0·5% ige Lösung der Baktogelatine die maximale Elastizitätsgrenze. Man kann, wenn man das Verhalten der anderen Gelatinearten zum Vergleich heranzieht, sicher daraus schliessen, dass auch noch eine 0·4% ige, ja eine 0·3% ige Lösung der Baktogelatine elastische Eigenschaften haben wird. Das Gleiche möchte also auch für das Protoplasma gelten, und es braucht nach unseren Erfahrungen damit nicht im Widerspruch zu stehen, dass es sich vielfach wie ein Sol verhält, also z. B. die Brownsche Bewegung suspendierter Teilchen erkennen lässt[1]). Vielleicht bewegt es sich bezüglich seiner elastischen Eigenschaften gerade in den von uns besonders untersuchten Gebieten weicher Gele mit grosser Elastizitätsgrenze bis gut in den Bereich fester Gele hinein. Denn, dass das Protoplasma bisweilen ausgesprochen gelartig ist, scheint nicht minder zweifellos. Mit der Annahme eines weichen Gelzustandes würde übereinstimmen, dass das Protoplasma niemals mit Wasser mischbar ist[2]).

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, um relativ die elastischen Eigenschaften — Elastizitätsmodul und Elastizitätsgrenze — von Solen und Gelen zu messen. Dieses besteht darin, dass man eine Magnetspitze ein Nickelteilchen (von 18 μ Durchmesser) anziehen lässt, das im Sol oder Gel schwebt. Um so kleine Teilchen zu handhaben, benutzten wir den von Péterfi ausgearbeiteten Mikromanipulator. Nach diesem Verfahren untersuchten wir die kolloiden Lösungen (Sole und Gele) von Gelatine, Seifen, Eiereiweiss, Vanadinpentoxyd, Eisenhydroxyd, Benzopurpurin in Wasser, von Paragummi in Benzol, eine gesättigte wässerige Zuckerlösung und Glycerin.

2. Die Hauptfehlerquelle der Messungen ist die geringe Gleichförmigkeit der Gele, die sich auch makroskopisch und ultramikroskopisch erkennen lässt. Man findet deshalb an verschiedenen Stellen ein und desselben Gels unter Umständen erheblich verschiedene Elastizitätswerte.

3. Lösungen einer Handelsgelatine (von Kahlbaum) hatten in einem Bereich von 0·7 bis 2% elastische Eigenschaften. Die 0·7% ige Lösung ist ausgesprochen eine wenig zähe Flüssigkeit, die 2% ige ein starres Gel. Die Elastizität nimmt stark und stetig mit wachsendem Gelatinegehalt zu.

---

[1]) Siehe z. B. Bayliss, Proc. Roy. Soc. London B. **91**, 196 (1920).

[2]) Seifriz, Ann. Bot. **35**, 269 (1921).

4. Die Elastizitätsgrenze dieser Lösungen zeigt ein Maximum beim Anwachsen der Gelatinekonzentration. Sie ist klein bei der 0·7%igen Lösung, ebenso bei dem 2%igen Gel, das Maximum liegt bei 0·8%.

5. Verschiedene Gelatinearten unterscheiden sich merklich in ihren elastischen Eigenschaften. So haben etwa gleiche Elastizität und Elastizitätsgrenze die 1%ige Lösung der Handelsgelatine, die 0·7%ige der Lichtfiltergelatine, die 0·5%ige der Baktogelatine.

6. Gelatinesole und -gele zeigen auf ihrer Oberfläche eine weit höhere Elastizität und kleinere Elastizitätsgrenze als in ihrem Inneren. Die Ursache davon ist anscheinend nicht ein Austrocknen der Oberfläche, sondern es handelt sich wohl um eine Wirkung der Oberflächenspannung.

7. Natriumstearatlösungen haben eine ähnliche Konzentrationsfunktion der Elastizität und der Elastizitätsgrenze wie die Gelatinelösungen; eine 0·1%ige *Na*-Stearatlösung entspricht in ihrem elastischen Verhalten ungefähr einer 0·8%igen Lösung der Handelsgelatine. Eine *Na*-Oleatlösung ist auch in einer 40%igen Lösung nicht elastisch.

8. Eiereiweiss zeichnet sich durch eine besonders hohe Elastizitätsgrenze aus.

9. Ein altes Vanadinpentoxydsol und ein $BaCl_2$-haltiges Benzopurpurinsol erwiesen sich als elastisch, ein altes Fe_2O_3-Sol nicht. Im Einklang damit war das Vanadinpentoxyd- und Benzopurpurinsol dauernd doppelbrechend, das Fe_2O_3-Sol nicht.

10. Eine konzentrierte Lösung von Paragummi in Benzol ist nur an ihrer Oberfläche elastisch, nicht in ihrem Inneren.

11. Glycerin und eine gesättigte Zuckerlösung sind völlig unelastisch.

12. Die elastische Verschiebung des Teilchens Δ und sein Abstand r von der Magnetspitze lassen sich bei konstanter Grösse der Teilchen durch eine Gleichung $\Delta r^2 = \text{konst.}$ verknüpfen. Sie kommt zustande, wenn man die Hookesche Formel

$$E = \frac{P}{\Delta}$$

anwendet — in ihr ist E der Elastizitätsmodul, P die wirksame Kraft und Δ die Verschiebung des Teilchens — und annimmt, dass die Kraft P dem Quadrat des Abstandes r umgekehrt proportional ist.

13. Als Mass des Elastizitätsmoduls kann also der reziproke Wert von $\frac{1}{\Delta r^2}$ gelten. Der Elastizitätsmodul wächst mit steigender Gelatinekonzentration stark und stetig (siehe auch 3).

14. Ändert man die Grösse des angewandten Nickelteilchens, so erweist sich ein Ausdruck $\frac{a^2}{\Delta r^2}$ als merklich konstant; hier ist a der Radius des kugelförmigen Teilchens.

15. Das Vorhandensein einer Elastizität in verhältnismässig wenig zähen Solen — die untersuchte 0·1% ige Natriumstearatlösung war nicht einmal doppelt so zähe wie Wasser — lassen im Einklang mit der Auffassung von Hatschek und Hess u. a. Messungen der Zähigkeit von Solen mit dem Viskosimeter nicht immer als einwandfrei erscheinen. Die beobachtete „Zähigkeit" ist durch die Elastizität des Sols gefälscht.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhem-Institut f. physikalische Chemie u. Elektrochemie.

Über vermeintliche Beziehungen zwischen Atomkonstanten und Valenzzahl der Atome.

Von

Walter Hückel.

(Eingegangen am 12. 12. 22.)

Gelegentlich einer Arbeit über den Zusammenhang verschiedener physikalischer Eigenschaften mit der Konstitution und untereinander fand ich in der Literatur auffallende Beziehungen zwischen Atomkonstanten einer Reihe physikalischer Eigenschaften und Valenzzahl der Atome. Die von Gervaise le Bas[1]), Traube[2]) und Walden[3]) in den Kreis der Betrachtungen gezogenen Eigenschaften sind Verbrennungswärme, Molekularvolumen, Molekularrefraktion und molekulare Kohäsion, alles Eigenschaften, die in ihren Grundzügen additiven Charakter zeigen. Die genannten Forscher finden, dass die von ihnen abgeleiteten Atomwerte sich als nahezu ganzzahlige Vielfache eines Einheitswertes, des Wertes für den Wasserstoff, ergeben, und dass der Faktor, mit dem dieser Einheitswert multipliziert werden muss, um den Wert für ein anderes Element zu erhalten, gleich der Valenzzahl dieses Elementes ist. Diese Angaben sind bereits in zusammenfassende Werke[4]) übergegangen. Es wohnt ihnen aber kein naturwissenschaftlicher Sinn inne, denn die erwähnten Beziehungen gehen nicht aus dem Beobachtungsmaterial an sich hervor, sondern verdanken

---

[1]) Z. B. Proc. Chem. Soc. **22**, 322 (1907); Chem. News **98**, 85 (1908); **99**, 206 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 130, 723 (1907); Ann. d. Physik [4] **22**, 519 (1907).

[3]) Ph. Ch. **65**, 280 (1909).

[4]) Smiles-Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften; Kauffmann, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution; Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen.

ihre Existenz nur einer nicht ganz exakten Rechenmethode, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Das Rechenverfahren von Gervaise le Bas und Traube zur Gewinnung ihrer Atomwerte gründet sich auf die Annahme, dass die betrachteten Eigenschaften in ihren Grundzügen additiv sind (andernfalls hätte ja die Berechnung von Atomwerten gar keinen Sinn), und die aus reichhaltigem Beobachtungsmaterial abgeleitete Tatsache, dass der Quotient

$$\frac{\text{molekulare Eigenschaft}}{\text{Gesamtzahl der Valenzen}}$$

nahezu konstante Werte liefert, wenn man von den Anfangsgliedern homologer Reihen, ringförmigen Verbindungen und ähnlichem absieht. Sie glauben für die geringen Abweichungen Versuchsfehler verantwortlich machen zu dürfen und setzen ihn für alle Verbindungen streng konstant; daraus folgen dann ihre Atomwerte, die sich verhalten wie die Valenzzahlen und ein ganzes Vielfaches von dem des Wasserstoffs, der sogenannten Einheitsstere oder Brechungsstere, sind. Folgendes Rechenbeispiel für zwei benachbarte homologe, gesättigte Kohlenwasserstoffe $C_{n+1}H_{2n+4}$ und C_nH_{2n+2} veranschaulicht das Verfahren; c und h bedeuten die zunächst noch unbekannten Atomwerte für C und H irgendeiner additiven Eigenschaft:

$$\frac{(n+1)\,c+(2n+4)\,h}{6n+8}-\frac{nc+(2n+2)\,h}{6n+2}=\frac{c-4h}{2\cdot(3n+4)\,(3n+1)}=0.$$

Diese Gleichung kann nur dann für beliebige n gelten, wenn $c=4h$ ist.

Aus demselben Beobachtungsmaterial also, aus dem sonst in bekannter Weise auf Grund der Additivität die Koppschen Atomvolumina und Brühlschen Atomrefraktionen abgeleitet werden, für die

$$h:o:n:c=1:2:3:4\,^{1})$$

nicht gilt, sind hier andere Atomkonstanten errechnet, durch deren Summation sich die Werte der betreffenden Eigenschaft gleichfalls darstellen lassen sollen! G. le Bas und Traube verwerfen auch ausdrücklich die Koppschen Atomvolumina bzw. die Brühlschen Atomrefraktionen als einer physikalischen Bedeutung entbehrend.

Abweichungen von dem nach obigem Verfahren gewonnenen Gesetz, dass die Steren der Atome sich verhalten wie ihre Valenzzahl, finden sich bei den Halogenen und beim Schwefel.

---

[1]) o Atomwert für O, n für N.

Der Umstand, dass der Quotient

$$\frac{\text{molekulare Eigenschaft}}{\text{Gesamtzahl der Valenzen}}$$

nicht streng konstant ist — in homologen Reihen fällt bei der Molekularrefraktion wie bei der molekularen Kohäsion eine geringe Abnahme auf — veranlasst die genannten Forscher von einem Grenzgesetz zu sprechen.

Aber gerade im vorliegenden Falle darf man aus einer angenäherten Konstanz des Quotienten — und mehr als eine solche lässt sich aus dem Beobachtungsmaterial nicht ableiten — gar keine Schlüsse auf das Verhältnis $h:o:n:c$ ziehen, denn die Funktion Φ, die der Quotient darstellt, ist in weiten Grenzen von diesem Verhältnis wenig abhängig. Der Beweis hierfür soll im folgenden erbracht werden.

Aufgabe ist es, die Änderung von Φ für beliebige Verbindungen $C_pH_qO_rN_s$ und bei angebbaren Abweichungen von dem Verhältnis

$$h:o:n:c = 1:2:3:4$$

zu untersuchen. Zu letzterem Zwecke werde zunächst allgemein gesetzt:

$$c = (4+\alpha)h, \quad o = (2+\beta)h, \quad n = (3+\gamma)h, \tag{1}$$

wobei $\alpha, \beta, \gamma \gtrless 0$ sein können.

Schreibt man die Valenzsumme

$$4p + q + 2r + 3s = N$$

und setzt strenge Additivität der Eigenschaft für die obigen Atomkonstanten voraus, so wird:

$$\Phi = \frac{pc + qh + ro + sn}{N} = h\left(1 + \frac{\alpha p + \beta r + \gamma s}{N}\right). \tag{2}$$

Φ ist nur für $\alpha = \beta = \gamma = 0$ von p, r, s unabhängig, sonst aber eine Funktion dieser Grössen, und zwar kommt es lediglich auf die Veränderungen an, die der Ausdruck

$$\frac{\alpha p + \beta r + \gamma s}{N}$$

erleidet. Es gilt unter möglichst ungünstigen Annahmen für α, β, γ die Abhängigkeit dieses Ausdrucks von p, q, r, s zu untersuchen, um die Grenzen zu erhalten, zwischen denen sich Φ bewegen kann. Wählt man als Extremwerte für α, β, γ je ± 2, so bedeutet das schon eine sehr erhebliche Abweichung von dem Verhältnis $h:o:n:c = 1:2:3:4$,

nämlich 1:4:5:6 bzw. 1:0:1:2. Da α, β, γ nur im Zähler vorkommen, gilt unter dieser Voraussetzung:

$$-2\frac{p+r+s}{N} \leqq \frac{\alpha p+\beta r+\gamma s}{N} \leqq 2\frac{p+r+s}{N}. \tag{3}$$

Es genügt also, die Abhängigkeit der beiden Grenzwerte von p, q, r, s zu untersuchen. Von diesen vier Variablen der Valenzsumme sind wegen der Konstanz der Wertigkeit nur drei frei wählbar und q lässt sich eliminieren:

$$N = 6p + 2r + 4s + k. \tag{4}$$

Hier ist k bei offener Kette $= 2$ und für jeden Ringschluss oder jede Doppelbindung um 2 zu erniedrigen. Setzt man diesen Wert für N ein, so wird:

$$\frac{p+r+s}{6p+2r+4s+k} = \frac{1}{6} + \frac{1}{6}\,\frac{2r+s-\frac{k}{2}}{3p+r+2s+\frac{k}{2}}. \tag{5}$$

Der Faktor des zweiten Gliedes lässt sich zwischen zwei Grenzen einschliessen. Da in den meisten Verbindungen die Anzahl der *C*-Atome p grösser als die der *O*- und *N*-Atome r und s ist, so ist der Faktor in den weitaus meisten Fällen ein echter Bruch, und zwar von kleinem Absolutwert, denn er nimmt, wie man sofort sieht, mit wachsendem p rasch ab, d. h. der Gesamtausdruck nähert sich dem Wert $\frac{1}{6}$ rasch. Nur ausnahmsweise, wenn neben wenig *C*-Atomen *O*- und *N*-Atome, sowie Doppelbindungen im Molekül angehäuft sind, wird der Faktor den Wert 1 erreichen oder überschreiten. Unter Ausschluss dieser Ausnahmefälle seien als Extremfälle für seine obere Grenze die noch sehr ungünstig ausgesuchten $r = 2p$, $s = 0$, $k = 0$ (*HCOOH*) und $p = 2$, $r = 2$, $k = 0$ (CH_3COOH) gewählt; der Faktor wird dann im Maximum 0·8 bzw. 0·5 (für C_2H_5OH würde sich nur noch 0·286 berechnen). Im Minimum erreicht er kleine negative Werte, für $k = 2$, $r = s = 0$, d. h. für aliphatische Kohlenwasserstoffe. Unter Ausschluss der beiden ersten Glieder der Paraffinreihe ist sein kleinster Wert $-\frac{1}{10}$. Mithin:

$$-\frac{1}{10} \leqq \frac{2r+s-\frac{k}{2}}{3p+r+2s+\frac{k}{2}} \leqq 0{\cdot}8\ (0{\cdot}5), \tag{6}$$

wenn man von den erwähnten Ausnahmefällen absieht, und, durch Einsetzen von (5) in (6):

$$0{\cdot}15 \leqq \frac{p+r+s}{N} \leqq 0{\cdot}30\ (0{\cdot}25). \tag{7}$$

Durch Einsetzen von (7) in (2) erhält man als Grenzen für Φ in den dort angenommenen Extremfällen für α, β, γ:

1. $\alpha = \beta = \gamma = -2$.

$$\Phi_{\text{max.}} = 0{\cdot}7h; \quad \Phi_{\text{min.}} = 0{\cdot}4h\ (0{\cdot}5h).$$

Das sind Unterschiede von 75% (40%).

2. $\alpha = \beta = \gamma = +2$.

$$\Phi_{\text{max.}} = 1{\cdot}6h\ (1{\cdot}5h); \quad \Phi_{\text{min.}} = 1{\cdot}3h.$$

Das sind Unterschiede von rund 25% (15%).

Die Unterschiede sind von der gleichen Grösse, wie sie sich z. B. bei der molekularen Kohäsion finden, wo die einzelnen Werte zwischen 10 und 13, also um 30% schwanken, während Anfangsglieder Werte von über 16 aufweisen.

Zieht man die Grenzen der betrachteten Verbindungen noch enger, als es hier geschehen ist, indem man, wie es zum Teil in der Literatur der Fall ist, die Verbindungen mit $p = 2$ noch zu den Anfangsgliedern rechnet, so werden die Unterschiede von $\Phi_{\text{max.}}$ und $\Phi_{\text{min.}}$ noch bedeutend kleiner, und die Werte von Φ schwanken um den Grenzwert für $p = \infty$, wie man sich leicht durch Rechnung von Beispielen überzeugen kann.

Zu dem in der Literatur zusammengestellten Material ist im Vergleich mit dem Ergebnis der Rechnung noch folgendes zu bemerken:

Die grossen Abweichungen vom Mittelwert, die für die Anfangsglieder gefunden werden, erklären sich, wie die bereits durchgeführten Rechnungen zeigen, notwendig aus der Definition von Φ, wozu freilich sicher noch Abweichungen vom additiven Gesetz kommen.

Auch die regelmässigen geringen Abnahmen von Φ in homologen Reihen mit zunehmender C-Zahl und die Ringdekremente sind nicht auf konstitutive Abweichungen vom additiven Gesetz zurückzuführen, sondern folgen notwendig aus der Definition von Φ. Der Einfachheit halber sei die Rechnung nur für Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Dann ist

$$\Phi = h\left(1 + \frac{\alpha p}{6p + k}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_k = \frac{\alpha k}{(6p + k)^2}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial k}\right)_p = \frac{-\alpha p}{(6p + k)^2}.$$

Für $\alpha < 0$ wird also $\frac{\partial \Phi}{\partial k}$ negativ, d. h. Φ nimmt in homologen Reihen ab, $\frac{\partial \Phi}{\partial k}$ wird positiv, d. h. Φ nimmt bei Ringschluss, der mit einer Abnahme von k verbunden ist, gleichfalls, und zwar in stärkerem Masse ab als in einer homologen Reihe, da $p > k$. Voraussetzung für die Feststellung dieser natürlich nur sehr geringen Unterschiede, die leicht durch Abweichungen vom additiven Gesetz verwischt werden können, ist, dass die untersuchte Eigenschaft sich sehr angenähert additiv aus Atomkonstanten berechnen lässt, wie es bei der Molekularrefraktion der Fall ist. Hier verhalten sich die Atomrefraktionen $h : o : n : c = 1 : 1{\cdot}39 : 2{\cdot}27 : 2{\cdot}20$, man hat hier also $\alpha = -1{\cdot}80$, $\beta = -0{\cdot}61$, $\gamma = -0{\cdot}73$, es muss also die Refraktionsstere Φ in homologen Reihen sowie bei Ringschluss abnehmen.

Wenn sich also, wie bewiesen wurde, die Funktion Φ auch für Verhältnisse $h : o : n : c$, die sich so weit von $1 : 2 : 3 : 4$ entfernen, wie Werten von α, β, γ zwischen ± 2 entspricht, für alle höher molekularen Verbindungen nahezu konstant sein muss, darf man selbstverständlich nicht aus annähernder Konstanz auf ein annäherndes Verhältnis der Atomwerte $1 : 2 : 3 : 4$ schliessen und unter der Voraussetzung, dass im Grenzfalle Φ konstant ist, daraus Atomkonstanten berechnen wollen, aus denen nachher mit guter Annäherung die Werte der Eigenschaft additiv berechenbar sein sollen. Berechtigung zur additiven Berechnung dieser Werte besitzen nach wie vor nur die gebräuchlichen Atomkonstanten, Koppsche Atomvolumina wie Brühlsche Atomrefraktionen.

Zum Schluss mag noch erwähnt werden, dass bei der Eigenschaft, für die Gervaise le Bas zuerst die Funktion Φ untersucht und konstant befunden hat, nämlich bei der Verbrennungswäre der Paraffine, unter Zugrundelegung der von ihm benutzten Thomsenschen Werte sich tatsächlich strenge Konstanz ergibt; die auf die übliche Weise daraus berechneten Atomkonstanten $h = 26{\cdot}5$ und $c = 106$ verhalten sich hier wirklich wie $1 : 4$.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die Funktion

$$\frac{\text{molekulare additive Eigenschaft}}{\text{Valenzsumme}^{1})} = \Phi$$

ganz allgemein innerhalb weiter Grenzen von dem Zahlenverhältnis der Atomkonstanten wie von der Natur der Verbindung nahezu unabhängig ist. Aus strenger Konstanz von Φ würde folgen, dass die Atomkonstanten sich verhalten wie die Valenzzahlen, aber aus annähernder Konstanz von Φ darf man gar nichts schliessen, auch kein Annäherungsgesetz.

Die in der Literatur gefolgerten Beziehungen zwischen Atomvolumen, Atomrefraktion, atomarer Kohäsion einerseits und Valenzzahl andererseits, die nur auf dieser Grundlage basieren, gibt es daher in Wirklichkeit nicht.

---

[1]) Ebenso muss bei der Division durch die Atomsumme statt durch die Valenzsumme für höhere Glieder ein praktisch konstanter Wert resultieren; vgl. Mabery und Goldstein, Amer. Chem. Journ. **28**, 66 (1902).

München, Chem. Lab. d. bayr. Akad. d. Wiss., Physik.-chem. Abt.
September 1922.

Die elektrische Leitfähigkeit und die chemische Konstitution der Legierungen. I.

Das System Blei—Thallium.

Von

W. Guertler und A. Schulze.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 1. 23.)

Erster Abschnitt.

Allgemeiner Teil.

Die physikalischen Methoden zur systematischen Aufklärung der Konstitution der Legierungen gründen sich bekanntlich immer wieder darauf, die Veränderungen irgendeiner bequem messbaren physikalischen Eigenschaft in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung der Legierungen zu verfolgen.

Stellt man die gefundenen Daten einerseits in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, unter Zugrundelegung gleicher Temperatur, andererseits in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Zusammensetzung graphisch dar, so muss immer da, wo diese Kurven eine Diskontinuität aufweisen, in der Legierung eine neue Phase auftreten oder verschwinden. Trägt man die gefundenen Diskontinuitätspunkte in ein Temperatur-Konzentrations-Diagramm ein, so erhält man die Grenzen der einzelnen Zustandsfelder, und somit die Konstitution der betreffenden Legierungen.

Der wesentliche Unterschied zwischen den einzelnen Methoden besteht nur in der verschiedenen Abhängigkeit der einzelnen physikalischen Eigenschaften von der Konzentration, wie von der Temperatur innerhalb der einzelnen gegebenen Zustandsfelder. Je nach dem Ver-

lauf der Kurven wird der Knick beim Überschreiten einer Zustandsfeldgrenze besser oder schwächer ausgebildet sein, und im einzelnen Falle bald die eine, bald die andere Methode die schärferen Resultate geben. Die Messungen der Leitfähigkeit und die ihres Temperaturkoeffizienten bieten nun gegenüber anderen üblichen Methoden den glücklichen Vorzug, dass gerade der Gegensatz zwischen homogenen Mischkristallen und heterogenen Gemengen, der sich in der Dichte, der spezifischen Wärme usw. nur schwach ausprägt, in der elektrischen Leitfähigkeit sehr scharf hervortritt und diese die Grenzen zwischen beiden Gebieten noch schärfer anzuzeigen vermag, als die mikrographische Methode, welche sonst hier die zuverlässigste ist.

Gemeinsam mit anderen analogen physikalischen Methoden hat die Leitfähigkeitsmethode vor der thermischen Analyse eines voraus: Während letztere nur bei variierender Temperatur Messungen zu machen gestattet und auf gewisse Grenzen der Geschwindigkeit der Temperaturänderung angewiesen ist, gestattet die Leitfähigkeitsmethode — ebenso wie z. B. die dilatometrische —, die Messungen bei beliebiger Verlangsamung der Temperaturänderung, ja auch bei konstanter Temperatur durchzuführen. Dadurch wird es dem Beobachter ermöglicht, uneingeschränkte Sorgfalt auf vollständige Einstellung aller Gleichgewichte durch genügende Verlangsamung der Abkühlung hinzustreben. Auch gestatten die Widerstandsmessungen bei Anlassversuchen und Prüfung eines erreichten Endzustandes auf seine Stabilität durch wiederholte Bestimmungen bei gleicher Temperatur eine unmittelbare Feststellung, ob das untersuchte Objekt in messbarem Masse noch spontanen Veränderungen unterworfen ist oder nicht. Es empfiehlt sich, bei der Aufstellung des Zustandsdiagramms stets sorgfältig auf die Erreichung stabiler Endzustände zu achten.

Praktisch wird nun am rationellsten so verfahren, dass man den spezifischen Widerstand für die einzelnen Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur über ein möglichst weites Intervall misst und dann die Werte, die sich auf gleiche Temperaturen beziehen, wieder unter sich zu Kurven verbindet, welche dann die Abhängigkeit von der Zusammensetzung ergeben. Ob man die gemessenen Widerstände direkt zu Kurven vereinigen will oder daraus die Leitfähigkeiten berechnen, bleibt anheim gestellt. Für die Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich bequemer die Widerstände verwenden, da diese zu jener bekanntlich in nahezu linearer Beziehung stehen. Auch die Abhängigkeit des Widerstandes von der Konzentration ist bei Abwesenheit von Mischkristallen über das ganze Diagramm und in Misch-

kristallreihen bei geringem Gehalt an der einen Komponente nahezu linear, wenn auch in diesem letzteren Falle steil ansteigend. Die den Sättigungskonzentrationen entsprechenden Knicke prägen sich jedoch auf den Leitfähigkeitskurven schärfer aus.

Die Verwertung der gemessenen Widerstandswerte ermöglicht eine dreifache Kontrolle.

Man kann zunächst aus den Kurven der Abhängigkeit des Widerstandes der einzelnen Legierungen von der Temperatur allein ein Zustandsdiagramm gewinnen, ganz analog wie bei der thermischen Analyse. Man brauchte hierzu nicht einmal die absoluten Werte des spezifischen Widerstandes, sondern nur seine Veränderung mit der Temperatur.

Die Zusammenfassung der gewonnenen Werte zu Isothermen liefert dann eine unabhängige Kontrolle. Das auf Grund hiervon entworfene Zustandsbild muss mit dem ersten nach den Gesetzen der heterogenen Gleichgewichte in Einklang stehen. Hatten beispielsweise die Kristallisationserscheinungen auf die Bildung einer Mischkristallreihe schliessen lassen, so müssen die Isothermen dann auch die für Mischkristallreihen typische Gestalt aufweisen usw.

Eine weitere Kontrolle liefern die Kurven des Temperaturkoeffizienten, welche denen der Leitfähigkeit analog geformt sein müssen, wie bereits in der Arbeit über den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit gezeigt wurde[1]).

In gewissen Fällen (vgl. weiter unten) stehen nun den Bestimmungen der absoluten Werte des Widerstandes verschiedene erhebliche Schwierigkeiten im Wege. Man kann dann auf diese Bestimmungen ganz verzichten. Damit fällt dann die Notwendigkeit der Definierung der mechanischen Dimensionen der zu untersuchenden Proben fort, zugleich allerdings auch einer von den drei voneinander unabhängigen Wegen, die zur Aufklärung der Konstitution führen sollten. Zwar lassen sich die Veränderungen des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur auch jetzt noch für die einzelnen Legierungen verfolgen und so ein Zustandsdiagramm entwerfen. Die Konstruktion der Isothermen ist jedoch in Ermangelung eines vergleichbaren Masses für die verschiedenen Einzellegierungen unmöglich. Die Kurven des Temperaturkoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration endlich lassen sich wiederum auch hier konstruieren. Da sie, wie gesagt, dieselbe charakteristische Gestalt aufweisen wie die Iso-

[1]) W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 58 (1907).

thermen der Leitfähigkeit, dürften sie vollauf zur Bestätigung der aus der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur gezogenen Schlüsse genügen.

Im folgenden soll die systematische Verwertung der Messresultate im obigen dreifachen Sinne diskutiert werden. Praktisch wird man stets die Untersuchungen in der Weise beginnen, dass man zunächst in den einzelnen Legierungen für sich die Veränderungen ihres Widerstandes mit der Temperatur verfolgt. Es sollen daher auch zuerst die aus diesen Messungen zu gewinnenden Schlussfolgerungen auf die Konstitution der Legierungen besprochen werden.

I.

Die Kurven des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur.

a) Schmelz- und Kristallisationserscheinungen.

Der Messung der Widerstandsänderungen der Legierungen während des Überganges vom flüssigen zum kristallisierten Zustand und umgekehrt, stehen bei hochschmelzenden Objekten schwer zu überwindende Schwierigkeiten entgegen. Wegen der für Widerstandsmessung erforderten Konstanz der äusseren Form sind bei flüssigen Objekten Gefässe nötig, welche sich einerseits aus feuerfestem Material schwer in der erforderlichen Gestalt herstellen, andererseits auch schwierig fehlerfrei vollschmelzen und kalibrieren lassen.

Bei niedrigschmelzenden Legierungen sind die Schwierigkeiten geringer, da man als Gefässe schlangenartig aufgewundene Glasröhren verwenden kann, in welche man die Legierungen einschmilzt. Dieses Verfahren ist schon für leichtschmelzende Legierungen, besonders für Amalgame von Weber, Battelli, Vicentini, Cattaneo und anderen gelegentlich angewendet worden.

Jedoch ein anderer Umstand führt auch hier sehr häufig Misserfolge herbei. Fast alle Metalle und Legierungen kontrahieren sich bekanntlich bei der Kristallisation. Gelingt es nun nicht, die Kristallisation so zu leiten, dass sie in der Mitte des dünnen Metallfadens einsetzt und zu den Enden fortschreitet, so reisst der Metallfaden fast regelmässig ab. In anderen Fällen wird er durch kleine Gasbläschen zertrennt, welche sich bei der Kristallisation bilden. Erhält man jedoch einen heilen Faden, so kommt dadurch eine Ungenauigkeit in die Messungen, dass der kontrahierte Faden vielfach das Kaliber der Kapillare nicht mehr voll ausfüllt. Endlich ist beim Hineinschmelzen der Legierung in die Kapillare grosser Müheaufwand erforderlich, um

die Bildung von Luftbläschen zu vermeiden, oder etwa entstandene zu entfernen; ferner, um zu vermeiden, dass bei Legierungen, die viel Eutektikum neben einer überschüssigen Kristallart enthalten, das erstere zuerst ab- und in die Röhre hineinschmilzt. Leicht oxydierbare Metalle bilden während des Versuches, oder indem man sie herauszuschmelzen trachtet, leicht im Rohr an der Oberfläche kleine Oxydhäutchen, die das Ausfliessen der Legierungen zur Entleerung des Gefässes unmöglich machen. Ein Herauslösen der Legierung durch Säuren oder dergleichen ist gleicher Weise unmöglich. Man tut darum gut, zu jedem einzelnen Versuch ein neues Gefäss zu verwenden und dieses jedesmal vorher zu kalibrieren.

Nach allem scheint die Leitfähigkeitsmethode zur Feststellung der Temperaturen des Beginns der Kristallisation aus praktischen Gründen selten geeignet; sie scheint es jedoch um so mehr zur Feststellung des Endes der Kristallisation bzw. Beginns der Schmelzung. Zu diesem Zwecke ist die Verwendung von Gefässen nicht nötig. Man verwendet die Legierung in Drahtform. Dieselbe wird durch langdauerndes Anlassen auf geeignete Temperatur sorgfältig homogenisiert und das Verfahren so lange fortgesetzt, bis eine abermalige Wiederholung eine weitere Veränderung des spezifischen Widerstandes nicht mehr hervorruft. Dann wird bei langsamer Erhitzung in einem geeigneten Bade eine Erhitzungskurve aufgenommen. Die Widerstandswerte steigen mit der Temperatur regelmässig an. Sobald jedoch die Schmelzung beginnt, tritt eine starke Abweichung der Widerstandswerte aus dem bisherigen Verlauf der Kurve ein. In vielen Fällen wird sehr bald nach dem ersten Beginn der Schmelzung, indem die Menge der Flüssigkeit zwischen den Kristallen wächst, eine Deformation und Reissen des Drahtes eintreten. Eine Störung erleidet der Versuch dadurch nicht, da in diesem Falle dem Beobachter am Galvanometer sich das Einsetzen der Schmelzung nur um so unzweideutiger verrät.

Man hat hier an den Leitfähigkeitsmessungen eine wertvolle Ergänzung der thermischen Analyse. Während der Beginn der Kristallisation durch die thermische Analyse fast stets exakt festzustellen ist, begegnet die exakte Feststellung der Endpunkte der eutektischen Horizontalen und des Endes der Kristallisation bei Mischkristallreihen häufig erheblichen Schwierigkeiten.

Vollständig vollzieht sich die Reaktion zwischen den ausgeschiedenen Mischkristallen und der Schmelze bis in den innersten Kern hinein nur bei äusserst langsamer Kühlung, und die Feststellung des zweiten Knickes auf den Abkühlungskurven wird bei so langsamer

Kühlung unmöglich. Aus demselben Grunde kann die thermische Analyse die Ausdehnung der Eutektischen bei gleichzeitiger Ausscheidung zweier gesättigter Mischkristalle nie mit unbedingter Zuverlässigkeit angeben. Man bedarf hier einer Methode, die von der Zeit unabhängig ist und durch beliebig oft wiederholte Messungen bei konstanter Temperatur die vollständige Einstellung des Gleichgewichtes an dem Konstantwerden der Messungszahlen zu verfolgen gestattet. Wie alle elektrischen Messungen zeichnen sich hier die Widerstandsbestimmungen durch ihre besondere Schärfe aus. Die Anwesenheit der geringsten Spuren von Schmelze in der Legierung verrät sich auf den Kurven sehr deutlich. In den Fig. 1 und 2 sind die Widerstandskurven einiger

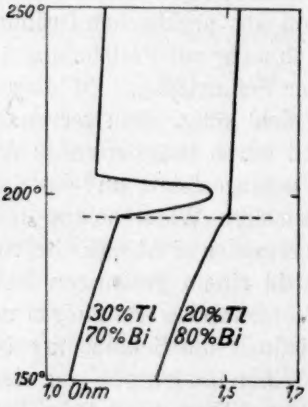


Fig. 1.

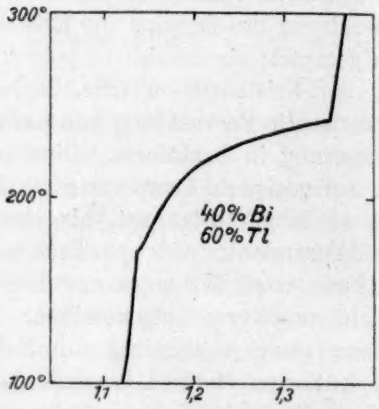


Fig. 2.

Wismut—Thallium-Legierungen, deren Verfolgung von der Temperatur des flüssigen Zustandes bis zur Zimmertemperatur in einer Glaskapillare ohne Zerreissen des Metallfadens gelang, dargestellt. Die eutektische Temperatur und die des Beginns der Kristallisation, wie sie sich nach der von Chicashigé ausgeführten thermischen Analyse ergeben, sind durch horizontale Linien markiert worden. Die Legierung mit 20% *Tl* hat die Zusammensetzung des Eutektikums. In allen Fällen ist 1° oberhalb des eutektischen Punktes, der Beginn der Schmelzung, auf den Kurven unzweideutig zu erkennen.

b) Umwandlungen und Reaktionen im festen Zustande.

Der Verwendung der Leitfähigkeitsmethode zur Erforschung der innerhalb des kristallisierten Zustandes verlaufenden Gleichgewichtskurven stellen sich die oben besprochenen Schwierigkeiten nicht ent-

gegen. Solange die Zähigkeit und Elastizität zum Ausziehen von Drähten hinreicht, ist dieses zu empfehlen und die Durchführung der Messungen dann zugleich ausserordentlich einfach und exakt. Zur Verarbeitung zu Drähten sind vor allem die Legierungen geeignet, die aus homogenen Mischkristallen bestehen. Gegenwart von Eutektikum erhöht die Brüchigkeit um so mehr, in je grösserer Menge es vorliegt, doch sind verschiedentlich auch reine Eutektika gezogen worden. Verbindungen sind fast ausnahmslos ganz erheblich spröder als ihre Komponenten. Ihre Gegenwart in grösserer Menge macht in den weitaus meisten Fällen das Ausziehen von Drähten unmöglich. Lassen sich Drähte nicht ziehen, so muss man entweder zu indirekten Methoden greifen oder auf die Bestimmung der absoluten Widerstandswerte verzichten, und nur die Veränderungen derselben mit der Temperatur in Betracht ziehen.

Die indirekten Methoden gründen sich sämtlich in der einen oder der anderen Form auf den Energieverbrauch, der beim Entstehen von induzierten Wirbelströmen innerhalb des untersuchten Metalles durch entsprechende Erzeugung von Joulescher Wärme stattfinden. So verwandte z. B. F. A. Schulze[1]) die Messung der Dämpfung der Schwingung eines kleinen Zylinders aus dem zu untersuchenden Metall in einem starken Magnetfeld. Die Induktionswage von Huyghens[2]) gehört hierher, und viele verwandte Methoden[3]).

Beim praktischen Studium einer gegebenen Legierung hat man nun vier Arten von Vorgängen zu unterscheiden:

1. Umwandlungen von Phasen unveränderlicher Zusammensetzung (bei Metallen oder Verbindungen) bei konstanter Temperatur.

2. Umwandlung von Mischkristallreihen innerhalb eines Temperaturintervalls.

3. Reaktionen zwischen zwei festen Phasen unveränderlicher Zusammensetzung (reine Metalle oder Verbindungen) unter Bildung einer dritten.

4. Ausscheidung einer festen Phase unveränderlicher Zusammensetzung aus einer Mischkristallreihe mit einer abschliessenden Schlussreaktion, die der Kristallisation des Eutektikums aus der Schmelze entspricht.

---

[1]) Drud. Ann. **6**, 555 (1901).

[2]) Vgl. Lodge, Phil. Mag. (5) **8**, 554 (1879); Kamensky, Proc. Phys. Soc. London **6**, 53 (1883).

[3]) Vgl. Haas, Wied. Ann. **52**, 673 (1894); Roberts, Phil. Mag. (5) **8**, 57 (1879); Weber, Wied. Ann. **68**, 705 (1899).

Zu 1. Bei Umwandlungen reiner Stoffe haben wir bei einer Temperatur zwei verschiedene Modifikationen, etwa α und β, desselben Körpers im Gleichgewicht. Beide besitzen ihre besonderen spezifischen Widerstandskurven für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur. Bei der Umwandlungstemperatur brechen beide ab. Verfolgt man daher in solchem Falle die Widerstandswerte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, so entspricht der Umwandlungstemperatur ein Sprung. In Fig. 3 ist eine derartige Kurve dargestellt, welche mit Thallium erhalten wurde. Thallium erleidet bei 232° eine Umwandlung[1]), die von einem nur äusserst schwachen thermischen Effekt begleitet ist. Auf der Widerstandskurve finden wir bei derselben Temperatur eine plötzliche Horizontalverschiebung der Widerstandsbeträge um 3·5%.

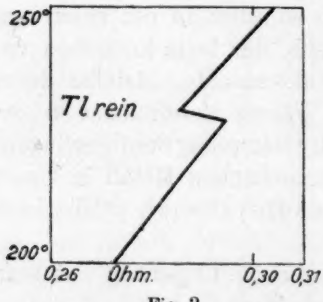


Fig. 3.

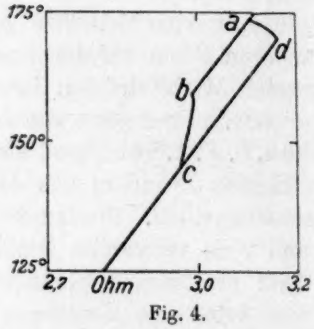


Fig. 4.

Zu 2. Die Erscheinungen bei Umwandlung von Mischkristallreihen sind nicht viel komplizierter. Wir haben wieder für die α- und für die β-Modifikation je eine Widerstandskurve, die beide bei der Umwandlung abbrechen und durch ein Querstück verbunden sind. Dieses Stück verläuft aber nunmehr nicht horizontal, sondern schräg ansteigend, und zwar um so steiler, je grösser das Umwandlungsintervall ist, da seine Endpunkte den Temperaturen des Endes und Anfanges der Umwandlung entsprechen. Auch verläuft es jetzt nicht mehr geradlinig, sondern in einer Kurve, deren Gestalt sich nach dem Mengenverhältnis der beiden Phasen zueinander bei jeder beliebigen Temperatur richtet, so dass es prinzipiell möglich ist, aus genügend scharfer Widerstandsmessung den Verlauf der beiden Umwandlungskurven zu berechnen.

[1]) Vgl. Levin, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 31 (1905); Williams, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 127 (1906); Chicashigé, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 328 (1906).

Als ein Beispiel eines solchen Falles ist in Fig. 4 die Widerstandskurve einer Legierung von 98·5% Thallium und 1·5% Wismut, welche oberhalb wie unterhalb der Umwandlung aus homogenen Mischkristallen besteht, wiedergegeben. Die Umwandlung, die Chicashigé thermisch nur mit Mühe verfolgen konnte, ist hier ausserordentlich scharf ausgeprägt. Es zeigt sich auch, dass sie nicht streng reversibel ist. Bei steigender Temperatur durchlaufen die Widerstandswerte die Punkte *cda*, bei fallender die Punkte *abc*: Die Umwandlung vollzieht sich also bei steigender Temperatur um etwa 30° höher als bei fallender. Stellt man die Beträge der Sprünge in der Widerstandskurve für eine zusammenhängende Mischkristallreihe graphisch dar, so müssen sie kontinuierlich zwischen den beiden Endgliedern der Reihe übergehen.

Zu 3. Findet im festen Zustand bei konstanter Temperatur eine Reaktion zwischen drei Phasen unveränderlicher Zusammensetzung statt, so treten gleichfalls Sprünge in den Widerstandskurven beim Passieren der betreffenden Temperatur auf, und der Betrag dieser Sprünge ist berechenbar, wenn man die spezifischen Widerstände der drei reagierenden festen Phasen bei der Reaktionstemperatur kennt. Betrachten wir beispielsweise eine Legierungsreihe, deren Zusammensetzung zwischen denen zweier Verbindungen *a* und *b* liegt. Bei höherer Temperatur sollen dieselben einfach aus Gemengen von *a* und *b* mit den Widerstandswerten (bei der Gleichgewichtstemperatur) *Wa* und *Wb* bestehen. Aus diesen bildet sich während der Abkühlung bei einer bestimmten Temperatur die Verbindung *c* mit dem Widerstand *Wc*. Während also oberhalb der Gleichgewichtstemperatur Gemenge von *a* und *b* vorliegen, mit Widerstandswerten, die von *Wa* bis *Wb* kontinuierlich variieren, haben wir unterhalb Gemenge von *a* und *c* oder von *c* und *b* mit Widerstandswerten, die, je nach der Zusammensetzung variieren von *Wa* bis *Wc* und von *Wc* bis *Wb*. In Fig. 5 sind die Widerstände bei der Gleichgewichtstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration eingetragen. Das schraffierte Feld gibt die Differenzen der Widerstandswerte oberhalb und unterhalb der Gleichgewichtstemperatur, welche bei *Wc* ein Maximum haben. Eine Zusammenstellung der beim Passieren einer Gleichgewichtshorizontalen in den einzelnen benachbarten Legierungen beobachteten Widerstandsänderung ergibt daher die Konzentrationen der drei reagierenden

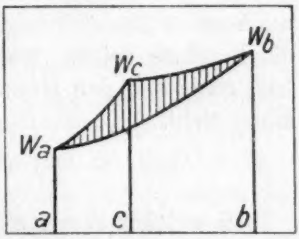


Fig. 5.

Phasen, entsprechend den beiden Endpunkten und dem Maximum der Widerstandsänderung.

Zu 4. Scheidet sich aus einer homogenen Phase veränderlicher Zusammensetzung, also aus einer Reihe von Mischkristallen, eine Phase von konstanter Zusammensetzung, etwa eine reine Komponente oder eine Verbindung aus, so entspricht dem auf der Widerstandskurve kein Sprung, sondern ein Knick. Erst bei der Temperatur, bei welcher der Rest der Mischkristalle zu einem Eutektikum zerfällt, ganz analog wie im Gleichgewicht Schmelze—Kristall, bei der eutektischen Temperatur der Rest der Schmelze eutektisch kristallisiert, tritt dann ein Sprung in den Widerstandswerten auf. Der Maximalbetrag desselben liegt hier, ganz analog wie der des Wärmeeffektes bei der thermischen Analyse, bei der Konzentration des restierenden Mischkristalles, die Endpunkte bei den Konzentrationen der entstehenden Phasen.

Die Zusammenfassung all dieser Einzelerscheinungen zu einem gemeinsamen Zustandsdiagramm der betreffenden Legierung muss dann ein Ergebnis zeigen, welches gleich dem nach anderen Methoden erhältlichen mit den Gesetzen der heterogenen Gleichgewichte im Einklang steht.

II.

In welcher Weise sich aus den Isothermen der Leitfähigkeit die Konstitution der Legierungsreihe bei den betreffenden Temperaturen ergibt, ist aus den bekannten Gesetzmässigkeiten[1]) ohne weiteres klar. Es braucht hier nur noch auf einige Punkte hingewiesen zu werden:

Bei Anwesenheit von Mischkristallen soll die Leitfähigkeitskurve aus lauter einzelnen nahezu geradlinigen Stücken zwischen den einzelnen vorhandenen Verbindungen bestehen, aber ebenso viele Knicke aufweisen, als Verbindungen vorliegen. Nicht ausgeschlossen ist es jedoch, dass der Leitfähigkeitswert einer Verbindung zufällig auf der geraden Verbindungslinie zwischen den Werten der beiden benachbarten Verbindungen liegt, so dass das Fehlen eines Knickes nicht beweisend ist für die Abwesenheit von Verbindungen.

Bei Gegenwart von Mischkristallen mit einer Mischungslücke entspricht, wie früher[1]) ausgeführt, der letzteren ein geradliniges Stück, den Sättigungskonzentrationen Knicke. Diese sind um so schärfer ausgeprägt, je grösser die Lücke ist. Ist die vorhandene Lücke nur klein, so werden manchmal die Knicke, die das geradlinige Mittelstück ab-

[1]) Vgl. W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 397 (1906).

schliessen, nur sehr schwach zur Geltung kommen, weil das zwischenliegende Stück nicht stark von der Geraden abweicht. Dafür geben bei geringer Löslichkeit im kristallisierten Zustand die Leitfähigkeitswerte die Sättigungskonzentrationen schärfer an als irgendeine andere Methode. Vorbedingung ist selbstverständlich die Erreichung vollständigen Gleichgewichtes durch genügend langes Anlassen, welches solange fortzusetzen ist, bis der Widerstand sich nicht mehr ändert.

So ergibt also die Schar der erhaltenen Isothermen die Konzentrationen etwa vorhandener Verbindungen und der gesättigten Mischkristalle für die einzelnen Temperaturen in der aus den früheren Darlegungen bekannten Weise. Fügen sich die so gewonnenen Resultate dem bereits vorher erhaltenen Zustandsdiagramm harmonisch ein, so haben die gewonnenen Resultate bereits einen hohen Grad von Zuverlässigkeit erreicht.

III.

Eine weitere unabhängige Bestätigung der durch die Widerstandsbestimmung gewonnenen Ergebnisse liefern die Temperaturkoeffizienten. Die Kurven derselben zeigen allgemein[1]) ganz denselben Verlauf — d. h. dieselben Knicke, die geradlinigen und gekrümmten Teile — wie die Isothermen der Leitfähigkeit selbst. Die Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten fallen bei den Messungen des Widerstandes nach dem obigen Verfahren ohne weiteres mit ab. Es bedarf nur einer unschweren Berechnung mit Hilfe der kleinsten Quadrate. Diese ergibt die Koeffizienten α und β in der Gleichung:

$$W = W_0 (1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Durch Differentiation derselben ergab sich

$$\frac{dW}{dt} = A (1 + Bt),$$

wobei $A = W_0 \alpha$ und $B = \frac{2\beta}{\alpha}$ zu setzen ist. Indem wir nun das Gesetz Matthiessens in der erweiterten Form anwenden — wie es bereits von uns eingehend erörtert[2]) — haben wir entweder die Ausdrücke

$$\Pi = \frac{1}{W} \frac{dW}{dt}$$

[1]) Vgl. W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **54**, 58 (1907).
[2]) W. Guertler und A. Schulze, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 96 (1923).

für eine Reihe von Temperaturen mit Hilfe obiger Formeln zu berechnen und aus ihnen die Isothermen zu bilden, welche dann durchaus die analoge Gestalt wie die Isothermen der Leitfähigkeit zeigen müssen, oder wir müssen einfach die Werte $\frac{dW}{dt}$ für einzelne Temperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration auftragen und dann ebenso viele einzelne gerade Stücke erhalten, als Zustandsfelder bei der betreffenden Temperatur geschnitten werden. Wiederum müssen die Knickpunkte und die sich daraus ergebenden Phasenbegrenzungen mit den früher gezogenen Schlüssen harmonieren. Andernfalls hat man stets Grund, auf eine noch bestehende Unvollständigkeit der Untersuchung zu schliessen. In Fig. 6 sind z. B. die Versuche auf das Temperaturintervall zwischen t_1 und t_2 (z. B. 100° und Zimmertemperatur) beschränkt angenommen worden. Es sind fünf Konzentrationen gemessen, *a*, *b*, *c*, *d* und *e*. Während die für *a* und *b* gewonnenen Temperaturkoeffizienten miteinander vergleichbar sind, ebenso die für *d* und *e* (und in praxi auch denen von *a* und *b* stets nahe liegen), kann der für *c* beobachtete Temperaturkoeffizient plötzlich durchaus herausfallende Beträge aufweisen, ja er wird sogar in diesem speziellen Falle sehr häufig negativ.

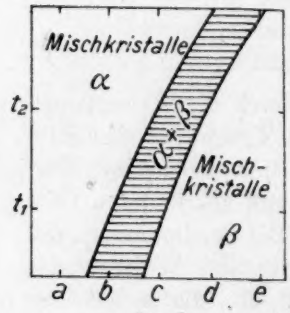


Fig. 6.

Der Leitfähigkeitswert selbst kann in einem solchen Falle sich ganz unauffällig in die Reihe fügen, so etwa der Wert der Legierung *c* in Fig. 6, wenn die Werte von *b* und *d* nicht sehr verschieden sind. Die Diskrepanz zwischen der Kurve des Temperaturkoeffizienten und der der Leitfähigkeit verrät auf diese Weise das Vorliegen noch unbeobachteter Gleichgewichtsvorgänge.

In einzelnen besonderen Fällen, vor allem, wenn im Zustandsfelde der Gemenge zweier miteinander im Gleichgewicht befindlicher gesättigter Mischkristalle die Konzentration derselben nicht merklich mit der Temperatur variiert, lassen sich ausnahmsweise auch in diesem monovarianten Gleichgewicht, d. i. also innerhalb der Lücke, die Temperaturkoeffizienten ebenso wie im Gebiet der homogenen Mischkristalle vergleichen.

Zusammenfassend ergibt sich für die Verwertbarkeit der Leitfähigkeitsmethode als Ergänzung speziell der thermischen Analyse folgendes:

1. Die Feststellung des Beginns der Kristallisation, nach der thermischen Methode nur sehr selten versagend, ist bei der Leitfähigkeitsmethode wegen der experimentellen Schwierigkeit selten ausführbar.

2. Die Feststellung des Endes der Kristallisation (die Ausdehnung der eutektischen Horizontalen zwischen zwei gesättigten Mischkristallen, die Bestimmung der genauen Lage der Kurve der Mischkristalle, welche während der Schmelzung mit der Schmelze im Gleichgewicht sind) gelingt nach der thermischen Analyse nicht exakt, nach der Leitfähigkeitsmethode aber sehr scharf.

3. Die Feststellung der Sättigungsgrenzen unterbrochener Mischkristallreihen ist bei grosser Ausdehnung der Lücke durch die Leitfähigkeitsmessungen im Gegensatz zur thermischen Analyse ausserordentlich scharf.

4. Bei Abwesenheit von Mischkristallen kann die Existenz einer Verbindung wegen schwacher Ausbildung des Knickes in der Leitfähigkeitskonzentrationskurve gelegentlich übersehen werden, nach der thermischen Analyse wie beim Studium der Temperaturwiderstandskurven nicht. In Mischkristallreihen versagt beim Auftreten von Maxima und Minima die thermische Analyse, während Leitfähigkeitsmessungen hier die Verbindung verraten müssen.

5. Die Prüfung der erhaltenen Zustände auf ihre Stabilität ist nach der thermischen Analyse in vielen Fällen unmöglich, nach der elektrischen Methode sehr scharf.

6. Umwandlungen und Reaktionen im festen Zustande können bei geringem damit verbundenen Wärmeeffekt leicht der Beobachtung entgehen; bei den Widerstandsuntersuchungen verraten sie sich unzweideutig.

Hat nach alledem die thermische Analyse die allgemeine leichte Anwendbarkeit für sich, so dürfte sich die Heranziehung der Leitfähigkeitsmethode als der exakteren da empfehlen, wo es gilt, in besonderen Fällen, in denen die thermische Methode versagt oder nicht scharf genug Auskunft gibt, ergänzend einzugreifen.

Zweiter Abschnitt.

Spezieller Teil.

Die elektrische Leitfähigkeit der Blei—Thallium-Legierungen.

§ 1.

Um die Zuverlässigkeit der gegebenen Betrachtungen an einigen ausführlichen Untersuchungen zu erproben, wurden als erstes Beispiel die Blei—Thallium-Legierungen gewählt.

Die Untersuchung der Blei—Thallium-Legierungen wurde nur innerhalb des kristallisierten Zustandes, und zwar im Temperaturgebiet von 0 bis 260° durchgeführt. Die Vorgänge während der Kristallisation sind — im wesentlichen übereinstimmend — durch zwei Untersuchungen von Lewkonja[1]) und von Kurnakow und Puschin[2]) klargelegt worden. Um dieselben zum Vergleich mit heranzuziehen, sind die Gleichgewichtskurven, wie sie obige Verfasser mitteilen, in Fig. 11 mit eingetragen. Man ersieht, dass aus der Schmelze sich zwei Reihen von Mischkristallen mit zwischenliegender Lücke bilden. Dieselbe reicht bei 310° nach Kurnakow und Puschin von 6·3 bis 24·3 Gewichtsprozent *Pb*, nach Lewkonja von 6·0 bis 23%. Die Schmelzkurve der grösseren Mischkristallreihe (an der Bleiseite) weist ein Maximum auf. Dasselbe liegt nach Lewkonja bei 33·5% *Pb* und entspricht der Formel $PbTl_2$, weshalb die Existenz dieser Verbindung angenommen wurde. Die Untersuchung von Kurnakow widerspricht jedoch der Annahme einer solchen (im üblichen Sinne)[3]), und zwar aus folgenden drei Gründen:

1. Die Lagebestimmung des Maximums, die diese Verfasser mit Hilfe einer besonders grossen Anzahl sorgfältiger Bestimmungen vornahmen, ergab, dass dasselbe zwischen 37·5 und 35·7 Atomprozent Blei liegt, einer einfachen rationellen Formel also nicht entspricht.

2. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass reines Blei und die ganze Mischkristallreihe bis zu etwa 24% Blei herab in Form regulärer Oktaeder kristallisiert, während das Thallium und die sich an dieses anschliessende Reihe hexagonale Sterne und Tafeln bildet. Bei Existenz einer Verbindung innerhalb der Mischkristallreihe würde diese Konstanz der kristallographischen Form immerhin sehr auffällig sein.

3. Durch Zusatz einer dritten Komponente (Zinn) wird die Lage des Maximums stark verschoben. Die dem Maximum entsprechende Zusammensetzung ist also variabel und kann nicht einer Verbindung von unveränderlichen Verhältnissen entsprechen.

Zur Ausführung der Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden eine Reihe von Legierungen durch Zusammenschmelzen der Komponenten

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 452 (1907).

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 830 (1900); **33**, 565 (1901).

[3]) Wenn Kurnakow und Puschin die betreffende Legierung als „Verbindung" bezeichnen, so verbinden sie mit diesem Wort nicht den nach unserem gegenwärtigen Sprachgebrauch damit verbundenen Sinn, sondern bezeichnen damit eine Verbindung „von veränderlicher Zusammensetzung".

in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Als Ausgangsmaterialien diente reines Blei von Kahlbaum und dasselbe Thallium, das Vegesack, Williams und Lewkonja[1]) zu ihren Untersuchungen verwandten und gänzlich frei von allen Verunreinigungen fanden.

Die Legierungen wurden in Stäbchenform gegossen und dann zu Drähten von 20 bis 100 cm Länge und 0·5 bis 1·0 mm Durchmesser ausgezogen. Ein feineres Ausziehen liessen sie nicht zu. Die Legierungen waren sämtlich äusserst weich und von sehr geringer Zerreissfestigkeit. Ein etwa 5 cm langes Stück an einem Ende horizontal in der Luft gehalten, bog sich sofort rechtwinklig nach unten um. Es muss angenommen werden, dass die Drähte bei den Dickemessungen selbst unter dem leichten Druck des Instrumentes erheblich zusammengepresst wurden. Indem das Instrument mehrfach zuerst nur so weit eingestellt wurde, bis sich mit den Fingern der erste leise Widerstand des Drahtes fühlen liess, dann bis zur Ausübung des leichten, nahezu konstanten Druckes, den das Instrument bei vorschriftsmässiger Handhabung auf den Draht ausüben soll, liess sich eine Differenz zwischen beiden Einstellungen bis zu 0·02 mm feststellen. Dadurch kam in die Berechnung des Querschnittes ein Fehler bis zu 8%, welcher sich im selben Masse den Bestimmungen des absoluten Widerstandes (nicht aber des Temperaturkoeffizienten) mitteilt.

Die Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten beanspruchen hingegen ebenso wie bei der früheren Untersuchung der Eisen—Goldlegierungen[2]) eine Genauigkeit von 0·2%. In Tabelle 1 finden sich neben den Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen die einzeln gemessenen Dicken ($2r$) aufgezeichnet. Ihre Abweichungen sind weit beträchtlicher als früher bei den Gold—Eisen-Legierungen. Daneben finden sich die daraus berechneten Mittelwerte, ferner die daraus sich ergebenden Querschnitte q und die Längen l.

Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 0 bis 260°, also nur innerhalb des kristallisierten Zustandes durchgeführt. Die Versuchsanordnung war ganz die gleiche, wie sie früher bei der Untersuchung der Gold—Eisen-Legierungen[2]) beschrieben wurde.

§ 2.

Begonnen wurde mit der Aufstellung der Widerstandskurven für die einzelnen Legierungen. In der Tabelle 2 sind die bei den ein-

[1]) Loc. cit.

[2]) W. Guertler und A. Schulze, loc. cit.

Tabelle 1.

% *Pb*	$2r$ Einzelmessungen			r Mittelwert	$r^2\pi$	l
0	0·860 0·860 0·865 0·855	0·865 0·870 0·865 0·860	0·860 0·860	0·431	0·585	0·485
0·5	0·700 0·710 0·720 0·715	0·700 0·685 0·680 0·680	0·720 0·710	0·351	0·389	0·305
2·0	0·790 0·795 0·800 0·795	0·785 0·790 0·780 0·785	0·785 0·795	0·395	0·492	0·345
3·5	0·810 0·805 0·815 0·815	0·820 0·820 0·810 0·815	0 800 0·810	0·406	0·518	0·267
5·0	0·805 0·805 0·795 0·805	0·805 0·795 0·805 0·810	0·805 0·805	0·402	0·507	0·140
6·5	0·580 0·585 0·590 0·580	0·590 0·580 0·585 0·585	0·565 0·555	0·290	0·264	0·350
10·0	1·200 1·200 1·200 1·195	1·195 1·200 1·200 1·195	1·205 1·195	0·598$_5$	1·126	0·6925
10·1	0·440 0·445 0·440 0·450	0·435 0·430 0·430 0·425	0·435 0·440	0·219	0·151	0·600
15·0	0·960 0·965 0·970 0·965	0·955 0·960 0·965 0·970	0·960 0·955	0·481	0·728	0·530
20·0	0·870 0·875 0·870 0·875	0·865 0·870 0·875 0·870	0·870 0·875	0·436	0·597	0·305
22·5	1·020 1·025 1·025 1·020	1·025 1·030 1·025 1·020	1·020 1·025	0·512	0·826	0·910
25·0	0·950 0·940 0·940 0·950	0·955 0·945 0·950 0·950	0·955 0·965	0·475	0·711	0·250

Tabelle 1 (Fortsetzung).

% Pb	2r Einzelmessungen			r Mittelwert	$r^2\pi$	l
30·0	0·785	0·805	0·810	0·404	0·508	0·250
	0·810	0·810	0·810			
	0·820	0·810				
	0·810	0·815				
33·0	0·510	0·515	0·510	0·256	0·206	0·901
	0·515	0·510	0·505			
	0·520	0·510				
	0·510	0·510				
37·0	0·700	0·705	0·715	0·354	0·394	1·000
	0·700	0·710	0·715			
	0·715	0·705				
	0·700	0·715				
46·0	0·580	0·590	0·585	0·292	0·268	1·000
	0·585	0·585	0·585			
	0·580	0·585				
	0·580					
58·0	0·520	0·525	0·520	0·261	0·215	1·000
	0·525	0·530	0·520			
	0·520	0·520				
	0·520	0·520				
68·0	0·430	0·425	0·425	0·214	0·144	0·880
	0·425	0·430	0·430			
	0·430	0·430				
	0·425	0·430				
78·0	0·630	0·640	0·625	0·316	0·314	1·000
	0·630	0·630	0·635			
	0·625	0·635				
	0·635	0·635				
86·0	0·505	0·490	0·495	0·248	0·194	1·000
	0·500	0·490	0·505			
	0·495	0·485				
	0·500	0·500				
93·0	0·555	0·535	0·535	0·271	0·231	1·000
	0·545	0·530	0·550			
	0·550	0·540	0·535			
		0·525				
95·5	0·400	0·405	0·390	0·201	0·128	0·500
	0·405	0·405	0·400			
	0·390	0·405				
	0·415	0·410				
96·55	0·540	0·545	0·545	0·268	0·2255	1·000
	0·530	0·535	0·530			
	0·535	0·550	0·535			
	0·525					
100	0·485	0·465	0·455	0·237	0·177	1·000
	0·495	0·475	0·465			
	0·480	0·470	0·475			
	0·480					

Tabelle 2.

t	W	W_s
Thallium rein		
231	0·2406	0·290
234	0·236	0·285
237·2	0·2373	0·286
240·5	0·2386	0·288
244	0·2406	0·290
247·5	0·2432	0·293
250	0·2453	0·296
252·5	0·2466	0·2975
244	0·2397	0·289
233	0·2326	0·2805
225	0·2350	0·2835
221·5	0·2335	0·2815
219·5	0·2326	0·2805
216·5	0·2305	0·278
201·5	0·2203	0·266
166	0·1990	0·240
182	0·2090	0·252
222·3	0·2342	0·2825
225	0·236	0·285
227	0·237	0·283
229·5	0·236	0·2825
232	0·2318	0·2795
234	0·2338	0·282
235·2	0·2343	0·283
113	0·1715	0·207
107·2	0·1690	0·204
97	0·1637	0·1975
85·5	0·1572	0·1895
69	0·1483	0·179
58	0·1433	0·173
35	0·1309	0·158
30	0·1285	0·155
99·5 % *Tl*, 0·5 % *Pb*		
238	0·2206	0·2815
250	0·2262	0·289
222	0·2270	0·290
215	0·2238	0·285
167·5	0·1973	0·2515
146	0·1857	0·237
104·5	0·1628	0·2075
80·5	0·1504	0·192
156	0·1913	0·244
98 % *Tl*, 2 % *Pb*		
244	0·223	0·318
231	0·2155	0·307
218	0·208	0·297

t	W	W_s
98 % *Tl*, 2 % *Pb*		
199	0·204	0·291
163	0·186	0·265
114	0·160	0·228
58	0·134	0·191
16·5	0·115	0·164
85	0·1465	0·209
133	0·1697	0·242
156	0·181	0·258
188	0·198	0·282
208	0·208	0·297
214	0·206	0·294
225	0·228	0·325
96·5 % *Tl*, 3·5 % *Pb*		
247	0·175	0·340
224	0·113	0·219
198	0·153	0·297
172	0·147	0·285
132	0·1313	0·255
92	0·1164	0·226
47	0·1015	0·197
18	0·0923	0·179
78	0·1123	0·218
146	0·137	0·266
184	0·1515	0·294
193	0·151	0·293
238	0·171	0·332
95 % *Tl*, 5 % *Pb*		
40	0·0565	0·206
71	0·0621	0·226
115	0·0707	0·257
140	0·07605	0·277
21	0·0531	0·1935
47	0·0576	0·210
80	0·06385	0·2325
107	0·0691	0·2515
159	0·0797	0·290
170	0·0803	0·292
176	0·0819	0·298
223	0·0926	0·337
244	0·0983	0·358
223	0·0934	0·340
217·5	0·09195	0·3345
210	0·0899	0·327
184	0·0835	0·304
166	0·0795	—
151·5	0·0782	0·2845
127	0·0728	0·265
122	0·0717	0·261

Tabelle 2 (Fortsetzung).

t	W	W_s
95 % *Tl*, 5 % *Pb*		
111	0·0694	0·2525
98	0·0670	0·244
55	0·0593	0·216
103	0·0676	0·246
133	0·0740	0·269
157	0·0793	0·289
170	0·0818	0·298
182·5	0·0836	0·304
202	0·0877	0·319
93·5 % *Tl*, 6·5 % *Pb*		
246	0·490	0·370
241	0·4835	0·3645
233	0·471	0·356
227	0·4675	0·3515
221	0·460	0·347
215	0·4525	0·341
208	0·445	0·336
198	0·433	0·327
180	0·4125	0·311
167·5	0·400	0·302
152	0·385	0·290
137	0·3705	0·279
111	0·3445	0·260
92·5	0·328	0·247
74	0·313	0·236
131	0·365	0·268
181	0·417	0·314
216	0·457	0·345
244	0·490	0·370
225·5	0·469	0·354
97·5	0·335	0·253
19	0·273	0·206 †
90 % *Tl*, 10 % *Pb*		
242	0·2267	0·369
228	0·2176	0·354
230	0·2191	0·356
210	0·2077	0·338
179	0·1912	0·311
154	0·1796	0·292
141	0·1736	0·2825
132	0·1698	0·276
97·5	0·1551	0·2525
19	0·1223	0·199
51	0·1353	0·220
73·5	0·1445	0·235
156	0·1811	0·295
151	0·1788	0·291

t	W	W_s
89·9 % *Tl*, 10·1 % *Pb*		
221·5	1·838	0·4625
248·5	1·968	0·495
221	1·834	0·462
203·5	1·757	0·442
168·5	1·606	0·403
123·5	1·424	0·358
105	1·357	0·341
80·5	1·263	0·318
24·5	1·075	0·271
67·5	1·221	0·3075
142·5	1·050	0·264
231	1·887	0·475
184·5	1·675	0·422
157·5	1·565	0·394
117·5	1·405	0·354
89	1·295	0·326
14·5	1·054	0·265
85 % *Tl*, 15 % *Pb*		
63	0·1806	0·248
101·5	0·1990	0·2735
136	0·2167	0·298
188	0·245	0·3365
213·5	0·2594	0·356
245	0·2783	0·383
49	0·1756	0·2385
91·5	0·1951	0·268
133	0·2150	0·2955
106	0·2020	0·2775
80 % *Tl*, 20 % *Pb*		
43·5	0·1352	0·265
63	0·1407	0·275
87	0·1480	0·290
111	0·1558	0·305
129	0·1616	0·316
149	0·1688	0·330
176	0·1786	0·349
194·5	0·1844	0·361
243	0·2030	0·397
232·5	0·1985	0·388
236	0·2000	0·392
223	0·1947	0·381
208	0·1890	0·370
193·5	0·1837	0·359
183	0·1795	0·351
173·5	0·1758	0·344
155	0·1692	0·331

Tabelle 2 (Fortsetzung).

t	W	W_s
80 % *Tl*, 20 % *Pb*		
18·5	0.1268	0·248
39·5	0·1325	0·259
68·5	0·1410	0·276
94·5	0·1493	0·292
131	0·1622	0·3175
148	0·1685	0·330
175	0·1785	0·349
205	0·1897	0·371
197	0·1867	0·365
221	0·1957	0·383
253	0·2088	0·409
233	0·2000	0·391
77·5 % *Tl*, 22·5 % *Pb*		
221·5	0·444	0·403
247·5	0·467	0·424
228	0·450	0·409
209	0·4345	0·394
189	0·4175	0·379
141·5	0·3817	0·347
104·5	0·354	0·3215
18·5	0·295	0·268
47	0·315	0·286
66	0·328	0·298
101·5	0·354	0·322 †
131	0·375	0·341
110	0·358	0·325
91·5	0·3445	0·314
75 % *Tl*, 25 % *Pb*		
247	0·1555	0·442
210	0·1463	0·416
178	0·1385	0·394
122	0·125	0·356
94	0·1184	0·337
52	0·1082	0·308
18	0·1357	0·386
29	0·1381	0·393
80	0·115	0·327
152	0·1322	0·376
232	0·1515	0·431
67 % *Tl*, 33 % *Pb*		
41	1·588	0·364
70	1·652	0·379
112	1·755	0·402 †
101	1·733	0·397
79	1·687	0·3865
72·5	1·659	0·380

t	W	W_s
67 % *Tl*, 33 % *Pb*		
51·5	1·618	0·371
75·5	1·691	0·388
126·5	1·824	0·418
143·5	1·878	0·430
167	1·959	0·451
192	2·03	0·465
210	2·08	0·477
233·5	2·15	0·493
253	2·20	0·504
219·5	2·103	0·4825
199·5	2·03	0·465
186	2·005	0·460
156	1·915	0·439
70 % *Tl*, 30 % *Pb*		
25	0·1637	0·3325
42	0·1689	0·343
68	0·1758	0·357
97·5	0·1852	0·376
130	0·1969	0·400
165	0·2079	0·422
199	0·2193	0·445
220·5	0·2268	0·461
249	0·2374	0·482
235	0·2320	0·471
208	0·2227	0·4525
184	0·2146	0·436
150	0·2030	0·4125
116	0·1924	0·391
84	0·1813	0·369
14·5	0·1616	0·328
63 % *Tl*, 37 % *Pb*		
17·5	0·948	0·374
36	0·979	0·386
72	1·045	0·412
115	1·107	0·436 †
160	1·185	0·467
191·5	1·240	0·489
232·5	1·315	0·518
249·5	1·345	0·530
211·5	1·280	0·504
174	1·213	0·478
149	1·168	0·460
108	1·100	0·434
54 % *Tl*, 46 % *Pb*		
223	0·2015	0·540
181	0·2095	0·561
149	0·183	0·490

Tabelle 2 (Fortsetzung).

t	W	W_s
54 % *Tl*, 46 % *Pb*		
113	0·1735	0·465
73	0·164	0·439
55	0·1594	0·427
33	0·154	0·413
16	0·150	0·402
132	0·1785	0·478
42 % *Tl*, 58 % *Pb*		
210	0·2535	0·545
233	0·2605	0·560
247	0·2645	0·571
187	0·246	0·529
141	0·2305	0·496
117	0·2225	0·479
67	0·210	0·451
55	0·203	0·436
18	0·1915	0·412
42	0·199	0·428
101	0·217	0·467
159	0·2365	0·509
201	0·2505	0·539
32 % *Tl*, 68 % *Pb*		
18	2·37	0·391
72·5	2·575	0·425
106	2·715	0·448
145	2·88	0·475
178	3·025	0·499
221	3·22	0·531
245	3·333	0·550
228	3·255	0·536
196	3·115	0·514
170	2·96	0·488 †
158	2·95	0·4865
121	2·785	0·460
93	2·67	0·440
58	2·535	0·418
49	2·50	0·412
29	2·42	0·399
19	2·39	0·394
22 % *Tl*, 78 % *Pb*		
246	0·1618	0·508
222	0·1557	0·489
181	0·1461	0·459
161	0·1418	0·445
121	0·1325	0·416
91	0·1258	0·395
62	0·1194	0·375
19·5	0·1102	0·346
133	0·1353	0·425
207	0·1522	0·478

t	W	W_s
14 % *Tl*, 86 % *Pb*		
25·5	1·465	0·284
60	1·597	0·310
93	1·715	0·333
157	1·967	0·382
181·5	2·067	0·401
225	2·243	0·435
250·5	2·353	0·456
201·5	2·14	0·415
67	1·617	0·314
18·5	1·42	0·2755
7 % *Tl*, 93 % *Pb*		
17	0·947	0·2185
51	1·049	0·242
107	1·234	0·285
158	1·410	0·326
198	1·552	0·359
247	1·728	0·399
216·5	1·616	0·373
182	1·493	0·345
128	1·304	0·3015
84	1·157	0·2675
23	0·962	0·222
4·5 % *Tl*, 95·5 % *Pb*		
47	0·882	0·225
91·5	1·012	0·258
127·5	1·124	0·287
147·5	1·184	0·302
183·5	1·298	0·331
234	1·467	0·374
252	1·516	0·387
216	1·387	0·354
208·5	1·362	0·348
17	0·800	0·204
3·45 % *Tl*, 96·55 % *Pb*		
18	0·904	0·204
63·5	1·050	0·237 †
99	1·189	0·268
134	1·291	0·291
183	1·462	0·330
215·5	1·578	0·356
247·5	1·696	0·382
217	1·580	0·356
161	1·377	0·311
93·5	1·161	0·262
20·5	0·910	0·205

Tabelle 2 (Fortsetzung).

t	W	W_s	t	W	W_s
Blei rein			Blei rein		
22·5	1·024	0·1815	17	1·002	0·1775
55	1·152	0·204			
86	1·279	0·2265	156	1·583	0·280
117·5	1·414	0·2505	222·5	1·888	0·334
158·5	1·592	0·282	253	2·032	0·360
171	1·645	0·2915			
179	1·681	0·298	240·5	1·970	0·349
182	1·694	0·300	227·5	1·908	0·338
186	1·715	0·304	218	1·860	0·329
190	1·733	0·307	209	1·822	0·323
195	1·754	0·311	199	1·774	0·314
200·5	1·776	0·314	192·5	1·743	0·309
			187	1·718	0·304
192·5	1·741	0·3085	180·5	1·691	0·2995
186	1·711	0·303	175	1·666	0·295
182	1·694	0·300	123	1·438	0·2545
176	1·668	0·2955	20	1·015	0·1800

zelnen Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur beobachteten Widerstandswerte zusammengestellt. Aus ihnen ergeben sich unter Berücksichtigung der Querschnitte q und Längen l der einzelnen Drähte die spezifischen Widerstände (letzte Kolumne).

Die Kurven, die man erhält, indem man diese Werte in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch aufträgt, sind in den Fig. 7 und 8 wiedergegeben. Um eine störende Überlagerung der Kurven zu vermeiden, sind sie derart auf die zwei Figuren verteilt, dass Fig. 7 die Kurven von 100 bis 58% *Pb*, Fig. 8 die von 58 bis 0% *Pb* wiedergibt.

Es zeigt sich zunächst, dass im Bereich von 100 bis 22·5% *Pb* die Kurven keinerlei Diskontinuität aufweisen, und wir ziehen daraus den Schluss, dass in diesem ganzen Gebiete, welches nach den Aussagen des Schmelzdiagrammes aus homogenen regulären Mischkristallen besteht, keinerlei Umsetzungen innerhalb des kristallisierten Zustandes stattfinden.

Auch im Intervall von 6·5 bis 20% *Pb* sind dem Auge Diskontinuitäten nicht ersichtlich. Bei Berechnung der Kurven nach der Methode der kleinsten Quadrate stellt sich jedoch in der Tat, wie weiter unten gezeigt werden wird, ein Knick heraus, der zwischen 130 und 150° zu liegen kommt. In der Kurve mit 20% *Pb* ist er daran zu erkennen, dass unterhalb dieser Temperatur die Kurve parallel mit der der 22·5%igen Legierung läuft, oberhalb jedoch stärker geneigt ist und derselben bei 250° sehr nahe tritt.

Bei einem Gehalt von weniger als 6% Blei finden wir auf den Kurven eine deutliche Diskontinuität. Dieselbe entspricht einer Um-

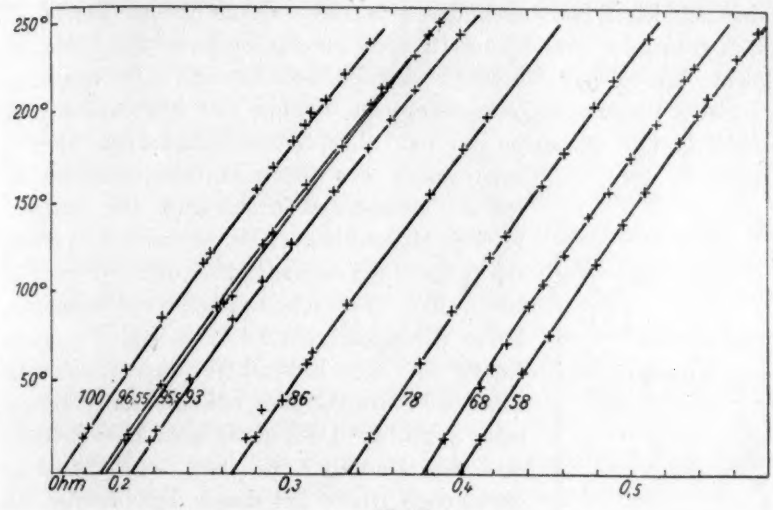


Fig. 7.

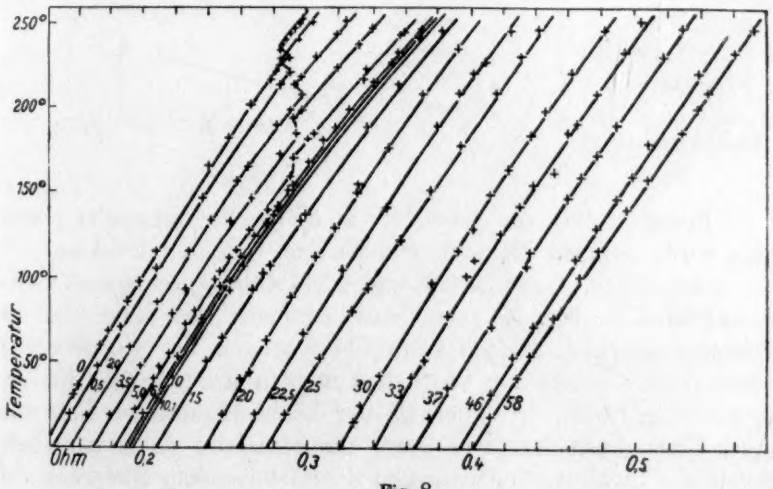


Fig. 8.

wandlung der nach den Angaben des Schmelzdiagrammes aus der Schmelze sich bildenden Mischkristallreihe mit 0 bis 6% *Pb*. Die Umwandlung geht vom bekannten Umwandlungspunkt des Thalliums bei

234° (vgl. Levin[1]) und Kurnakow und Puschin[2]) aus und fällt mit wachsendem Bleigehalt zu tieferen Temperaturen. In Fig. 9 sind die Umwandlungstemperaturen (Anfang und Ende der Umwandlung) wie sie sich aus den Widerstandskurven ergeben, durch Kreuze bezeichnet. Auch Kurnakow und Puschin konnten die Umwandlung thermisch verfolgen, jedoch nur für einen ganz kleinen Bereich. Die von ihnen gefundenen Umwandlungstemperaturen (Beginn der Umwandlung bei der Abkühlung) stimmen gut mit unseren Beobachtungen überein. Extrapoliert man die obere Kurve des Umwandlungsgleichgewichtes bis zur Sättigungskonzentration der thalliumreichen Mischkristallreihe, das ist bis zu 6 oder 6·5% Blei hin, so erreicht sie dieselbe bei 145° bzw. 135°. Hier schneidet also die Sättigungskurve der Mischkristallreihe *be* (vgl. Fig. 9) die Kurve *ed*. Der Kristall von der Zusammensetzung *e* muss also hier bei konstanter Temperatur zerfallen in den gesättigten Mischkristall *g* und den anderen *f*, welcher das Endglied der bleireichen Reihe bei dieser Temperatur darstellt. Durch Extrapolation der Kurve *g* ergibt

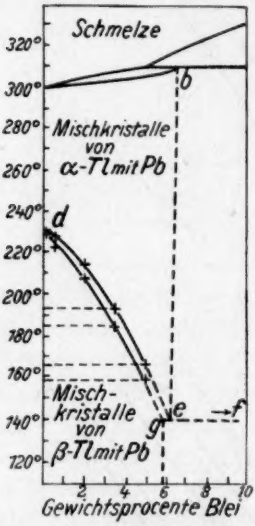


Fig. 9.

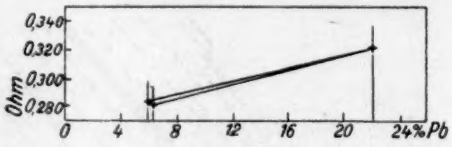


Fig. 10.

sich die Konzentration von *g* bei 140° zu 5·8% *Pb*. Wie später gezeigt werden wird, betragen die Widerstandswerte, die den Punkten *g*, *e* und *f* entsprechen, 0·285, 0·283 und 0·333 Ohm. Das kleine Übersichtsdiagramm in Fig. 10 zeigt, dass demnach das Maximum der Widerstandsänderung, welche beim Überschreiten der Geraden *gef* auf den Widerstandskurven beobachtet werden kann, 0·002 Ohm beträgt, ein Betrag also, der innerhalb der Beobachtungsfehler liegt und sich der Feststellung darum entzieht. Es kann sich daher das Überschreiten der Sättigungskonzentration *e* bei steigendem Bleigehalt auf den *W*—*T*-Kurven nur durch das Verschwinden der Umwandlungsdiskontinuität ausprägen. So sehen wir in der Tat die Kurve, die

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

einem Gehalt von 6·5% *Pb* entspricht, ohne die starken Diskontinuitäten verlaufen, die bei 5% *Pb* noch so deutlich sich bemerkbar machten.

Es ergibt sich also aus den Widerstandskurven:

1. Die Existenz der Umwandlungskurven *de* und *dg* nebst ihrer genauen Lage.

2. Die Existenz eines Gleichgewichtes entsprechend der Horizontalen *gef*, deren Temperatur zwischen 145° und 135° liegen muss. Die Lage von *g* ergibt sich zu 5·5 bis 6·0% *Pb*, die von *e* zu 6·0 bis 6·5% *Pb*, die von *f* zwischen 20 und 22·5; die Differenz der Konzentrationen von *e* und *g* lässt sich auf 0·3 bis 0·5% festlegen.

3. Im Bereich der grossen bleireichen Mischkristallreihe treten Konstitutionsänderungen im Bereiche von 0 bis 260° nicht weiter auf.

Wir haben somit drei Reihen von Mischkristallen:

1. Innerhalb des Feldes *deb* in Fig. 9 Mischkristalle von α-Thallium mit Blei (nach Kurnakow und Puschin hexagonal).

2. Innerhalb des Feldes *dlhg* in Fig. 9 Mischkristalle von β-Thallium mit Blei (von unbekannter Kristallform).

3. Von Blei mit einer Form des Thalliums, die in freiem Zustande nicht realisierbar ist (nach Kurnakow und Puschin regulär).

Eine Andeutung der Existenz der Verbindung $PbTl_2$ findet sich nicht, da die Widerstandskurven der Legierungen mit 25, 30, 33 und 40% *Pb* vollständig parallel verlaufen.

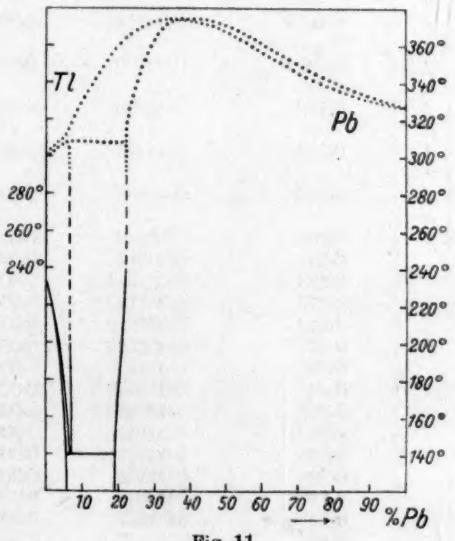


Fig. 11.

§ 3.

Indem nun zur weiteren Prüfung der gewonnenen Resultate vorgeschritten wurde, wurden zunächst aus den gemessenen Daten die Konstanten der Gleichung

$$W = W_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet (vgl. Tabelle 3). Wir haben dabei gemäss den bisherigen Ergebnissen für die Legierungen von 0 bis 23% Blei je zwei Gleichungen zu erwarten, von denen die eine oberhalb *def*, die andere unterhalb *dgf* Gültigkeit besitzt. Mit Hilfe dieser Gleichungen sind die Werte W_0, W_{100}, W_{150}, W_{250} und daraus $\varkappa_0$, $\varkappa_{100}$, $\varkappa_{150}$ und $\varkappa_{250}$ berechnet (siehe Tabelle 4 und 5) und in der Tabelle 3 mit den Werten α und β zusammengestellt. Die

Tabelle 3.

% *Pb*		W_0	α	β
0·0	α	—	—	—
	β	0·1380	0·00416	0·00000230
0·5	α	—	—	—
	β	0·1423	0·00402	0·00000342
2·0	α	—	—	—
	β	0·1550	0·00368	0·00000381
3·5	α	—	—	—
	β	0·1681	0·00341	0·00000386
5·0	α	—	—	—
	β	0·1813	0·00319	0·00000392
6·5	α	—	—	—
	β	0·1904	0·00300	0·00000353
10	α	—	—	—
	β	0.189	0·00303	0·00000334
10·1	α	—	—	—
	β	0·192	0·00296	0·00000311
15	α	—	—	—
	β	0·208	0·00268	0·00000238
20	α	—	—	—
	β	0·238	0·00230	0·00000178
22·5		0·257	0·00214	0·00000175
25·0		0·283	0·001884	0·00000167
30·0		0·319	0·001707	0·000001445
33·0		0·342	0·001629	0·000001263
37·0		0·366	0·001526	0·00000114
46·0		0·392	0·001499	0·000001025
58·0		0·401	0·001523	0·000001095
68·0		0·378	0·001655	0·00000108
78·0		0·3335	0·001942	0·000001030
86·0		0·268	0·00251	0·000001086
93·0		0·208	0·00332	0·000001500
95·5		0·1926	0·00362	0·000001474
96·55		0·1915	0·00367	0·000001362
100·0		0·166	0·00427	0·000001512

Tabelle 4.

% Pb		W_0	W_{100}	W_{150}	W_{200}	W_{250}
0	α	—	—	—	—	0·295
	β	0·138	0·1985	0·231	0·265	(0·304)
0·5	α	—	—	—	—	0·306
	β	0·1423	0·204	0·239	0·275	(0·315)
2·0	α	—	—	—	—	0·317
	β	0·155	0·218	0·254	0·292	—
3·5	α	—	—	—	—	0·329
	β	0·168	0·232	0·269	(0·309)	—
5	α	—	—	(0·277)	0·319	0·364
	β	0·1813	0·246	0·283	(0·325)	—
6·5		0·1904	0·254	0·290	0·331	0·376
10		0·189	0·2525	0·290	0·329	0·374
10·1		0·192	0·257	0·295	0·334	0·380
15·0		0·208	0·273	0·308	0·348	0·387
20·0		0·238	0·297	0·329	0·364	0·402
22·5		0·257	0·318	0·352	0·387	0·425
25·0		0·283	0·341	0·375	0·409	0·445
30·0		0·319	0·378	0·4125	0·446	0·4815
33·0		0·340	0·400	0·435	0·468	0·505
37·0		0·366	0·426	0·459	0·494	0·529
46·0		0·392	0·455	0·491	0·524	0·563
58·0		0·401	0·466	0·504	0·538	0·575
68·0		0·378	0·444	0·479	0·517	0·552
78·0		0·3335	0·4005	0·438	0·474	0·511
86·0		0·268	0·338	0·376	0·414	0·454
93·0		0·208	0·280	0·320	0·359	0·4011
95·5		0·1926	0·265	0·304	0·3425	0·383
96·55		0·1915	0·264	0·303	0·342	0·384
100		0·166	0·238	0·276	0·315	0·357

Tabelle 5.

% Pb		x_0	x_{100}	x_{150}	x_{200}	x_{250}
0	α	—	—	—	—	3·39
	β	7·25	5·04	4·33	3·77	(3·29)
0·5	α	—	—	—	—	3·27
	β	7·03	5·90	4·185	3·63	(3·17)
2·0	α	—	—	—	—	3·15
	β	6·55	4·59	3·94	3·43	—
3·5	α	—	—	—	—	2·55
	β	5·95	4·31	3·72	(3·23)	—
5·0	α	—	—	(3·61)	3·13	2·75
	β	5·51	4·07	3·53	(3·08)	—
6·5		5·25	3·94	3·45	3·02	2·66
10·0		5·29	3·96	3·45	3·04	2·67
10·1		5·21	3·89	2·34	2·99	2·63
15·0		4·80	3·66	3·25	2·87	2·58
20·0		4·20	3·37	3·04	2·75	2·49
22·5		3·89	3·15	2·84	2·58	2·35
25·0		3·53	2·93	2·67	2·45	2·25
30·0		3·13	2·65	2·42	2·25	2·07
33·0		2·92	2·49	2·30	2·125	1·98
37·0		2·73	2·35	2·18	2·025	1·89
46·0		2·55	2·20	2·035	1·91	1·775
58·0		2·49	2·15	1·985	1·86	1·74
68·0		2·65	2·25	2·09	1·75	1·81
78·0		2·99	2·49	2·28	2·11	1·955
86·0		3·73	2·96	2·66	2·415	2·20
93·0		4·81	3·57	3·13	2·785	2·49
95·5		5·20	3·92	3·29	2·92	2·61
96·55		5·22	3·79	3·30	3·03	2·61
100		6·025	4·20	3·63	3·17	2·80

W-Werte sind kolumnenweise zur Darstellung von Isothermen verwendet, welche in Fig. 12 graphisch dargestellt sind. Wir erhalten in der Tat entsprechend den Forderungen der Theorie drei Kurvenäste. Die beiden äusseren zeigen die Gestalt, wie sie für Mischkristallreihen erfordert wird. Sie fallen von den beiden reinen Komponenten aus zuerst steil ab. Die Kurve der Bleireihe erstreckt sich so weit, dass sogar das typische flache Minimum zur Ausbildung kommt, ehe der Knick erreicht wird. Der Verlauf des realisierbaren Teiles der Kurve deutet darauf, dass das reguläre mit dem Blei isomorphe in freiem

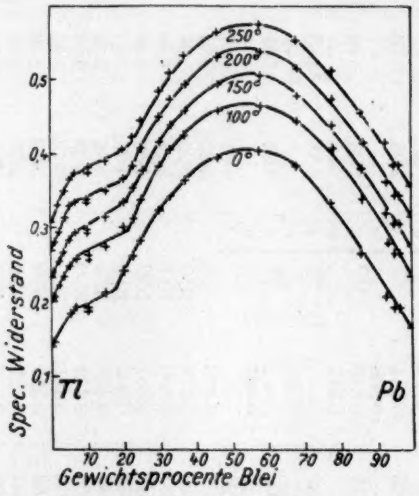


Fig. 12.

Zustande jedoch nicht realisierbare Thallium eine weit höhere elektrische Leitfähigkeit besitzt als das gewöhnliche hexagonale.

In dem mittleren Stück, das nach der Theorie geradlinig sein sollte, machen sich die Unsicherheiten der absoluten Widerstandswerte, welche, wie wir sahen, infolge der Fehler bei den Dickenbestimmungen 8% erreichen, störend bemerkbar. Die Abweichungen von der hypothetischen geraden Linie erreichen bis zu 5%. Infolgedessen ist die Lagebestimmung der Knicke, welche den Sättigungskonzentrationen der Mischkristallreihen entsprechen sollen, hier unzuverlässig, obgleich sie den Konzentrationen, welche wir erwarten müssen, durchaus nahe liegen.

Die Lage der Lücke auf der einen Seite des Diagramms und die geringe Differenz der spezifischen Widerstandswerte der beiden ge-

sättigten Mischkristallkonzentrationen schaffen hier die ungünstigen Verhältnisse, welche nach dem im vorausgegangenen allgemeinen Teil Gesagten gelegentlich erwartet werden müssen. Man tut darum gut, hier den Leitfähigkeitskurven nichts anderes zu entnehmen als die Bestätigung der Existenz von Mischkristallreihen (an der Thalliumseite sowohl wie unterhalb der Umwandlungskurve) mit zwischenliegender Lücke und zwar etwa in den erwarteten Grenzen.

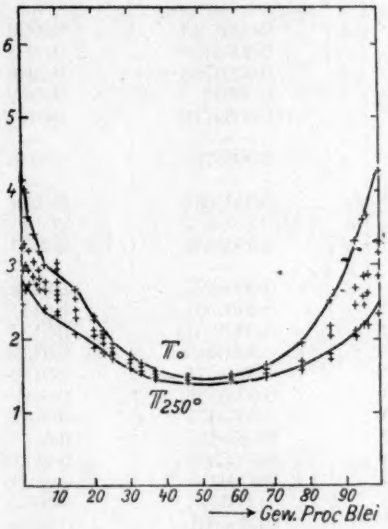


Fig. 13.

§ 4.

Zum Schluss sind die Temperaturkoeffizienten in Betracht zu ziehen.

Die durch Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur gewonnene Gleichung lautete:

$$\frac{dW}{dt} = A(1 + Bt),$$

worin $A = W_0\alpha$ und $B = \frac{2\beta}{\alpha}$ zu setzen war (vgl. Tabelle 6). Die Werte $\frac{dW}{dt}$ sind nun für 0°, 100°, 150° und 250° berechnet (siehe Tabelle 7). Es ergibt sich, dass sie in der Tat innerhalb der einzelnen Zustandsfelder nur wenig und in linearer Abhängigkeit von der Konzentration variieren. Diese Zusammenstellung hat nicht den Zweck,

Tabelle 6.

% Pb		A	B
0·0	α	—	—
	β	0·0005740	0·0110
0·5	α	—	—
	β	0·0005729	0·0169
2·0	α	—	—
	β	0·0005701	0·0207
3·5	α	—	—
	β	0·0005743	0·0226
5·0	α	0·0005738	0·0231
	β	0·0005768	0·0246
6·5	α	0·00057	0·0260
	β	0·0005710	0·0231
10·0	α	—	—
	β	0·0005721	0·0216
10·1	α	—	—
	β	0·0005683	0·0204
15·0	α	—	—
	β	0·0005584	0·0171
20	α	—	—
	β	0·0005475	0·0148
22·5		0·0005501	0·0171
25·0		0·0005331	0·0177
30·0		0·0005445	0·0169
33·0		0·0005571	0·0155
37·0		0·0005588	0·0149
46·0		0·0005874	0·0137
58·0		0·0006114	0·0119
68·0		0·0006258	0·0112
78·0		0·0006476	0·0100
86·0		0·0006723	0·0087
93·0		0·0006901	0·0090
95·5		0·0006967	0·0082
96·55		0·0007030	0·0074
100·0		0·0007093	0·0063

eine weitere Bestätigung der Grenzen der Zustandsfelder abzugeben (denn die Knicke prägen sich hier kaum aus), sondern nachzuweisen, dass in dem vorliegenden Fall in der Tat das Gesetz Matthiessens zutrifft. Hiernach sind wir also berechtigt, die Isothermen der Werte

$$\Pi = \frac{dW}{dt} \cdot \frac{1}{W}$$

zu konstruieren. Das ist für die Temperaturen 0° und 250° ausgeführt. Die Werte sind in Fig. 13 graphisch eingetragen. Es zeigt sich in der Tat abermals auf beiden Seiten wieder die für Mischkristallreihen typische Form. Auch das horizontale Zwischenstück tritt hier mit exakter Schärfe hervor, übereinstimmend mit dem Umstande, dass der Fehler der Dickenmessung hier nicht zur Geltung kommt. Obwohl die Knicke

Tabelle 7.

% Pb	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_0$	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{100}$	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{150}$	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{250}$
0 α	—	—	—	7325
0 β	575	638	670	—
0·5 α	—	—	—	813
0·5 β	570	668	716	—
2·0 α	—	—	—	865
2·0 β	5705	688	747	—
3·5 α	—	—	—	897
3·5 β	573	7025	768	—
5·0 α	—	—	—	934
5·0 β	588	720	797	—
6·5	581	705	771	907
10·0	5725	699	762	889
10·1	578	684	746	848
15·0	5675	655	705	805
20·0	548	613	674	759
22·5	550	640	685	774
25·0	533	626	674	767
30·0	545	6375	684	775
33·0	557	636	679	773
37·0	543	6425	684	664
46·0	588	666	707	788
58·0	611	695	740	831
68·0	625	709	750	832
78·0	648	678	762	817
86·0	673	732	761	817
93·0	690	753	784	847
95·5	695	755	783	8375
96·55	703	755	780	834
100·0	708	759	784	833

Tabelle 8.

% Pb	Π_0	Π_{100}	Π_{150}	Π_{250}
0 α	—	—	—	2485
0 β	416	321	294	—
0·5 α	—	—	—	266
0·5 β	402	328	299	—
2·0 α	—	—	—	273
2·0 β	368	316	294	—
3·5 α	—	—	—	2725
3·5 β	341	303	285	—
5·0 α	—	—	—	2665
5·0 β	319	293	2795	—
6·5	300	278	266	241
10·0	303	277	2625	2375
10·1	296	266	253	233
15·0	268	240	229	208
20·0	230	2125	205	189
22·5	214	201	1945	182
25·0	1884	1837	1796	1723
30·0	1707	1687	1658	161
33·0	1629	1583	156	153
37·0	1526	1508	149	1255
46·0	1499	1467	144	140
58·0	1523	1492	147	1445
68·0	1655	1596	1566	151
78·0	1942	169	1717	160
86·0	251	2165	2025	180
93·0	332	269	245	211
95·5	362	285	258	219
96·55	367	286	257	217
100·0	427	317	286	233

wegen der ungünstigen Lage der Kurvenstücke zueinander nicht sonderlich scharf ausgeprägt sind, lässt sich doch deutlich die Verschiebung ihrer Lage mit der Temperatur konstatieren. Man erkennt, dass die Mischungslücke bei 250° von 6 bis 22 Gewichtsprozent Blei reicht, also sehr nahezu so weit, wie sie nach der thermischen Untersuchung von Lewkonja bei 310° angegeben ist. Bei 150° hat sie sich auf 6 bis 20 Gewichtsprozent Blei verringert. Unterhalb dieser Temperatur tritt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des ersten Teiles dieser Untersuchung eine sprungweise Erweiterung auf 5 bis 20% ein. Diese Grenzen bleiben dann bis 0° herab unverändert.

Zusammenfassend gelangen wir also durch die vorstehende Untersuchung der Leitfähigkeit zu Resultaten, welche durchaus mit den von anderen Autoren beobachteten Schmelzerscheinungen der Blei–Thallium-Legierungen in Einklang stehen. Es gelang auch die Umwandlung der thalliumreichen Mischkristalle, die thermisch nur schwierig und nur bis zu geringem Bleigehalte sich beobachten liessen, vollständig zu verfolgen und das Zustandsdiagramm dementsprechend zu ergänzen.

Da die Leitfähigkeitskurve und die des Temperaturkoeffizienten die Konzentration von 30 bis 40% *Tl* ganz kontinuierlich passieren, gibt die vorliegende Untersuchung der Anschauung Kurnakows recht, nach welcher dem Maximum auf der Schmelzkurve eine Verbindung nicht entspricht.

Boraxschmelzen mit Goldteilchen von abgestufter Grösse und deren Anwendung zur Prüfung der v. Smoluchowskischen Koagulationstheorie[1].

Von

A. Ehringhaus und R. Wintgen.

(Mit 10 Figuren im Text und einer Tafel.)

(Eingegangen am 24. 1. 23.)

J. Donau[2]) zeigte, dass die Boraxperle durch Salze von Edelmetallen wie *Au*, *Pt*, *Ag*, *Ir*, *Os*, *Pd*, *Ru* charakteristisch gefärbt wird. Diese Färbung führt er darauf zurück, dass sich die Metalle in kolloider Form in der Schmelze lösen. Noch 2·5 Hunderttausendstel mg Gold kann man nach Donau auf diese Weise unschwer nachweisen. Wird die beim Gold anfangs rot gefärbte Schmelze längere Zeit erwärmt, so tritt durch Koagulation erst Blau- dann Braunfärbung ein.

Bei den etwas früher von H. Siedentopf und R. Zsigmondy[3]) untersuchten Goldrubingläsern tritt Färbung durch kolloidal ausgeschiedenes Gold in der Regel erst durch nachträgliches Anlassen bis auf die Erweichungstemperatur ein. Zunächst entsteht also aus den Schmelzen durch schnelles Abkühlen ein farbloses Glas.

Zur quantitativen Untersuchung der Koagulationsvorgänge in goldhaltigen Boraxgläsern haben wir mehrere Serien von Boraxschmelzen hergestellt, im ganzen etwa 100 Präparate. Es ist uns nie gelungen,

[1]) M. v. Smoluchowski, Physik. Zeitschr. **17**, 587 (1916); Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129 (1917).

[2]) Monatsh. f. Chemie **25**, 913 (1904).

[3]) Ann. d. Physik (4) **10**, 1 (1903); R. Zsigmondy, Zur Kenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 128.

durch schnelles Abkühlen zunächst farblose Präparate wie bei den Goldrubingläsern zu erhalten. Unsere Serien unterscheiden sich durch die Konzentration des Goldes und die einzelnen Präparate innerhalb der Serien durch die Erhitzungsdauer. Die Gläser wurden durch Schmelzen einer Mischung von Borax mit Goldchlorid und verschieden langes Erhitzen der Schmelzen auf 925° (siehe unten) hergestellt; die Temperatur lag also noch etwa 135° unter dem Schmelzpunkt des Goldes. Die Erhitzungsdauer dehnten wir von 1 Minute bis 500 Minuten aus. Der Goldgehalt variierte von ein Zehntel bis ein Zehntausendstel Prozent [1]).

Die Farben der Schmelzen sind dieselben, wie sie beispielsweise bei den nach der Keimmethode hergestellten Goldhydrosolen abgestufter Teilchengrösse auftreten, bzw. bei den Goldrubin- und Goldsaphirgläsern. Die Färbungen im durchfallenden Licht, für eine Schichtdicke von etwa 5 mm, sind in der Tabelle 1 bei jedem Präparat angeführt. Die Schmelzen enthalten Teilchen von etwa 30 bis 300 $\mu\mu$ Kantenlänge. Die grössten waren schon bei Beobachtung im durchfallenden Licht mit Ölimmersion im gewöhnlichen Mikroskop sichtbar.

Zur ultramikroskopischen Beobachtung wurden aus den Schmelzen parallelepipedisch geformte Stücke hergestellt, an denen drei Seiten poliert waren. Die polierten Flächen wurden zum Schutz gegen die Einwirkung des Wasserdampfes der Luft mit dünnen mikroskopischen Deckgläsern beklebt. Zwei polierte Flächen lagen einander gegenüber, die dritte senkrecht dazu. Die ersten beiden Flächen dienten zum Ein- und Austritt des Lichtes, die dritte Fläche zur Beobachtung des an den Ultramikronen abgebeugten Lichtes. Die Untersuchung der Präparate geschah mit dem Immersionsultramikroskop nach Zsigmondy. Da dieses Mikroskop bisher nur zur Untersuchung von Flüssigkeiten eingerichtet war, musste es für die Beobachtung der hier vorliegenden festen Stoffe in geeigneter Weise abgeändert, bzw. ergänzt werden. Die wesentlichen Änderungen sind folgende:

Die zur Beobachtung und zur Beleuchtung dienenden Wasserimmersionsobjektive waren in der Korrektion den optischen Eigenschaften des Borax angepasst. Die Präparate wurden auf einem in zwei zueinander senkrechten Richtungen verschiebbaren kleinen Objekttisch befestigt. Zur Ausgleichung der Höhenunterschiede der Präparate war der Objekttisch auch vertikal, d. h. in der Richtung der optischen Achse des Beobachtungsmikroskops verstellbar. Der in den

[1]) Die Goldlösungen nach der Vorschrift von R. Zsigmondy (Koll. Chem., 3. Aufl., Leipzig 1920, S. 150) enthalten 0·006% Gold.

Präparaten zur Auszählung benutzte Raum wurde durch Ausmessen an dem Fluoreszenzkegel eines Uranglases von denselben Brechungsverhältnissen wie die der Boraxschmelzen in der im übrigen bekannten Weise bestimmt. Meist wurde zur Zählung das Kompensationsokular 6 von R. Winkel benutzt. Da bei den stärker goldhaltigen Schmelzen die optische Trennung der Teilchen zum Zählen mit diesem Okular

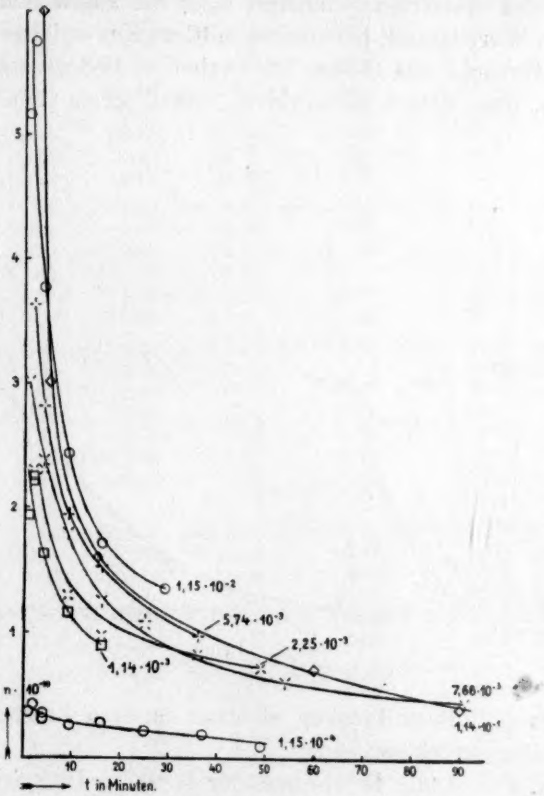


Fig. 1.

nicht hinreichte, bedienten wir uns in diesen Fällen des Kompensationsokulars 7 mit einer etwas engeren Netzteilung. Die Zählung wurde in der Weise vorgenommen, dass mit Hilfe des oben beschriebenen Tischchens immer neue Stellen des Präparates in das mittlere Quadrat der Netzteilung eingestellt und nacheinander ausgezählt wurden. Zur Ausschliessung von persönlichen Fehlern haben wir je nach Bedarf je 50 bis 200 Zählungen unabhängig voneinander ausgeführt und

dann das Mittel genommen. Die Abweichungen vom Mittelwert betrugen im Mittel etwa 4%. Als Lichtquelle diente eine 10 Ampere-Bogenlampe.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Zählungen zusammengestellt. Hierin bedeutet P den Prozentgehalt der Schmelze an metallischem Gold, t die Erhitzungsdauer in Minuten, n die Anzahl der Teilchen in 1 ccm der erstarrten Schmelze, $l_{beob.}$ die aus n und P unter Annahme von Würfelgestalt berechnete mittlere Kantenlänge der Teilchen; das spez. Gewicht des Goldes ist hierbei $= 19{\cdot}3$ gesetzt. Es ist angenommen, dass alles Goldchlorid zu metallischem Gold reduziert und

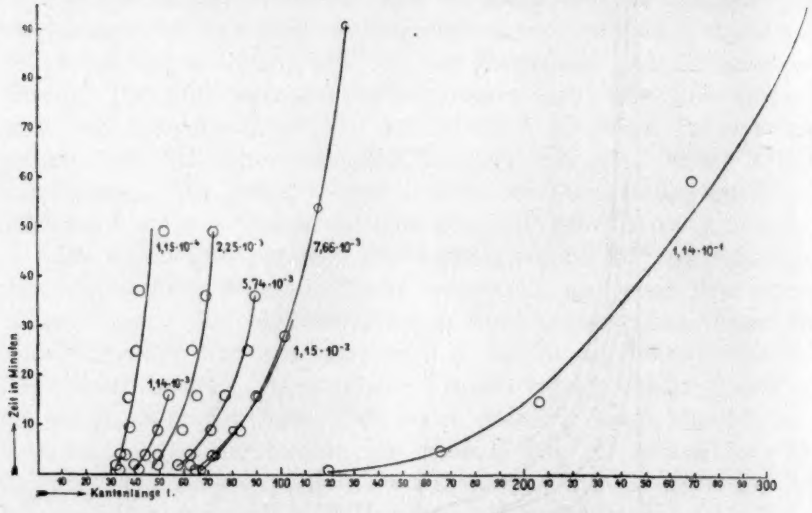


Fig. 2.

als solches im Ultramikroskop sichtbar ist, ein Punkt, auf den wir noch nachher zurückkommen.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse der besseren Übersicht halber graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Erhitzungsdauer t in Minuten, auf der Ordinatenachse die Teilchenzahl n aufgetragen, die Zahlen an den Kurven geben die Goldkonzentration P in Prozenten an.

Die Teilchenzahl wächst im grossen und ganzen mit der Konzentration und nimmt mit der Erhitzungsdauer ab. Erhöhung der Konzentration führt, wie Tabelle 1 und Fig. 2 zeigen, schneller zu grossen Teilchen als Verlängerung der Erhitzungsdauer.

Die Anwendung der von v. Smoluchowski für die Koagulation aufgestellten Formeln auf die in der Tabelle 1 mitgeteilten Messungen

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Teilchenzahl und Teilchengrösse von der Erhitzungsdauer und von der Goldkonzentration der Boraxschmelzen.

	t	n		$1/n$		$l_{beob.}$ in $\mu\mu$	Färbung im durchfallenden Licht
		beob.	ber.	beob.	ber.		
	1	$0{\cdot}36 \cdot 10^{10}$	$0{\cdot}42 \cdot 10^{10}$	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}37 \cdot 10^{-10}$	33·9	farblos
	2	0·42	0·40	2·36	2·50	32·1	„
	4	0·30	0·36	3·30	2·74	35·9	„
	4	0·36	0·36	2·80	2·74	34·0	„
Serie 1	9·5	0·26	0·29	3·88	3·42	37·9	„
$=1{\cdot}148 \cdot 10^{-4}$	16	0·28	0·24	3·60	4·22	37·0	„
	25	0·22	0·19	4·59	5·33	40·1	„
	37	0·19	0·15	5·22	6·81	41·9	„
	49	0·10	0·12	9·94	8·29	51·9	„
	1	$1{\cdot}94 \cdot 10^{10}$	$2{\cdot}20 \cdot 10^{10}$	$0{\cdot}51 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}45 \cdot 10^{-10}$	41·7	blass rot
	2	2·21	2·00	0·45	0·50	39·9	etwas intensiver rot
Serie 2	2	2·25	2·00	0·44	0·50	39·6	„ „ „
$=1{\cdot}143 \cdot 10^{-3}$	4	1·64	1·70	0·61	0·59	44·1	rötlich
	9	1·17	1·23	0·86	0·81	49·3	ganz blass rötlich
	16	0·90	0·89	1·11	1·13	53·8	„ „ „
	2	$2{\cdot}30 \cdot 10^{10}$	$1{\cdot}88 \cdot 10^{10}$	$0{\cdot}43 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}53 \cdot 10^{-10}$	49·3	blass rosa
	4	2·30	1·75	0·43	0·57	49·3	„ „
	9	1·30	1·50	0·77	0·67	59·7	ganz blass rosa violett
Serie 3	16	0·98	1·25	1·02	0·80	65·6	„ „ „ „
$=2{\cdot}251 \cdot 10^{-3}$	25	1·07	1·03	0·94	0·97	63·7	„ „ „ „
	36	0·83	0·84	1·20	1·18	69·2	blass graublau
	49	0·73	0·70	1·36	1·43	72·2	ganz blass blau
	429	0·22	[1]	4·33		108·4	noch eben merklich blau
	2	$3{\cdot}63 \cdot 10^{10}$	$3{\cdot}09 \cdot 10^{10}$	$0{\cdot}28 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}32 \cdot 10^{-10}$	57·9	hellrot
	4	2·81	2·72	0·35	0·37	63·0	violettrot
Serie 4	9	1·95	2·08	0·51	0·48	71·3	blau
$=5{\cdot}742 \cdot 10^{-3}$	16	1·54	1·57	0·65	0·64	77·1	„
	25	1·09	1·19	0·92	0·84	86·4	hellblau
	36	0·98	0·92	1·02	1·08	89·6	ganz hellblau
	1	$3{\cdot}02 \cdot 10^{10}$	$2{\cdot}46 \cdot 10^{10}$	$0{\cdot}33 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}41 \cdot 10^{-10}$	67·8	rot
	4	2·38	2·14	0·42	0·47	73·4	rot-violett
Serie 5	9	1·79	1·75	0·56	0·57	80·6	violett
$=7{\cdot}656 \cdot 10^{-3}$	16	1·25	1·40	0·80	0·71	90·9	blau
	54	0·61	0·67	1·64	1·49	115·5	himmelblau
	91	0·46	0·44	2·16	2·25	126·6	blass grau
	1	$5{\cdot}16 \cdot 10^{10}$	$4{\cdot}99 \cdot 10^{10}$	$0{\cdot}19 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}20 \cdot 10^{-10}$	64·9	rot, wenig violett
	2	5·76	4·51	0·17	0·22	62·6	rot-violett
Serie 6	4	3·77	3·77	0·26	0·26	72·0	blau, wenig violett
$=1{\cdot}148 \cdot 10^{-2}$	9	2·43	2·68	0·41	0·37	83·3	blau
	16	1·71	1·91	0·58	0·52	93·7	lichtblau
	28	1·35	1·28	0·74	0·78	101·3	ganz lichtblau
	1	$8{\cdot}20 \cdot 10^{10}$	$5{\cdot}44 \cdot 10^{10}$	$0{\cdot}12 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}18 \cdot 10^{-10}$	119·6	tief dunkelblau
	5	3·08	3·57	0·32	0·28	165·8	„ „
Serie 7	15	1·60	1·93	0·62	0·52	206·2	„ blau
$=1{\cdot}143 \cdot 10^{-1}$	60	0·72	0·63	1·39	1·59	268·9	graublau
	90	0·41	0·43	2·43	2·31	324·0	„

[1] Bei der Ausgleichsrechnung nicht mit verwertet.

ergab die in derselben Tabelle mitgeteilten Werte $n_{\text{ber.}}$ und $1/n_{\text{ber.}}$ Die beobachteten und berechneten Werte zeigen innerhalb der Versuchsfehler eine gute Übereinstimmung. Bisher sind die v. Smoluchowskischen Formeln bestätigt worden an Goldhydrosolen bei gewöhnlicher Temperatur von v. Smoluchowski[1]) selbst unter Verwendung von Messresultaten, die Zsigmondy[2]) zu diesem Zweck geliefert hatte, von Westgren und Reitstötter[3]) ebenfalls an Goldhydrosolen, ferner an Selensolen von Kruyt und van Arkel[4]). Neuerdings haben H. Lachs und S. Goldberg[5]) festgestellt, dass in dem kleinen Intervall von 0° bis 70° der Einfluss der Temperatur auf die Koagulation des kolloiden Goldes in Hydrosolen der Theorie von v. Smoluchowski entspricht.

Nach dieser Theorie ist, wenn man mit Σ_ν die Anzahl der zur Zeit t Sekunden vorhandenen Teilchen und mit ν_0 die ursprüngliche Anzahl der Teilchen bezeichnet:

$$\Sigma_\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}}. \tag{1}$$

Die Grösse T, von v. Smoluchowski als Koagulationszeit bezeichnet, ist bestimmt durch die Gleichung

$$T = \frac{1}{4\pi \cdot D \cdot R \cdot \nu_0}; \tag{2}$$

hierin bedeutet R den Wirkungsradius (Teilchen, deren Mittelpunktsabstand bei der Annäherung kleiner wird als R, haften aneinander), D den Diffusionskoeffizienten der Brownschen Bewegung. Nach Einstein[6]) ist

$$D = \frac{H \cdot \Theta}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}, \tag{3}$$

H = Gaskonstante = $83{\cdot}19 \cdot 10^6$; Θ = absolute Temperatur = 1198; N = Avogadrosche Zahl = $60{\cdot}6 \cdot 10^{22}$; η = innere Reibung; a = Teilchenradius.

Durch Vereinigung der Gleichungen erhält man

$$\frac{1}{\Sigma_\nu} = \frac{1}{\nu_0} + \left[\tfrac{2}{3}\frac{H\Theta R}{N\eta a}\right] t. \tag{4}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 149 (1917).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 600 (1918).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 750 (1918).
[4]) Rec. Trav. Chem. d. Pays-Pas **39**, 656 (1920).
[5]) Kolloidzeitschr. **31**, 116 (1922).
[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 235 (1908).

Aus den in Fig. 3—9 wiedergegebenen graphischen Darstellungen der Abhängigkeit der reziproken Teilchenzahl $\frac{1}{\Sigma_\nu}$, bei uns mit $\frac{1}{n}$ bezeichnet, von der Erhitzungsdauer t in Minuten ersieht man, dass innerhalb der einzelnen Serien $\frac{1}{\nu_0}$ und der Klammerausdruck in der

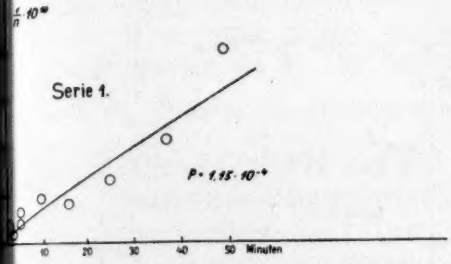


Fig. 3.

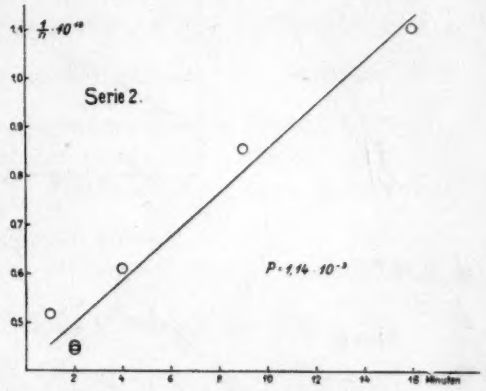


Fig. 4.

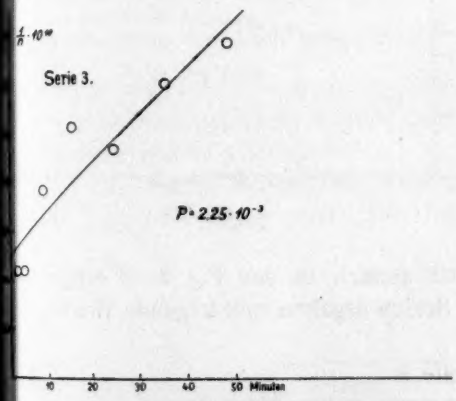


Fig. 5.

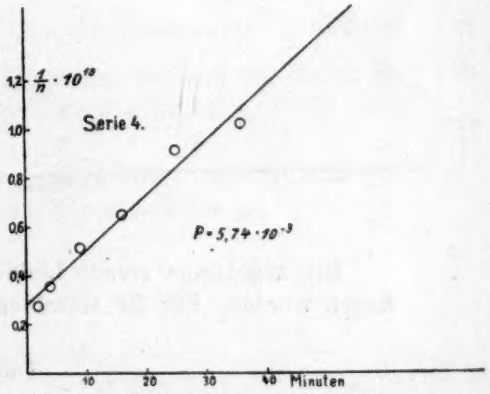


Fig. 6.

Tat angenähert konstant sind. Die dort durch kleine Kreise hervorgehobenen Werte liegen annähernd auf einer geraden Linie.

Wir haben dann weiter innerhalb der einzelnen Serien aus den Werten $\frac{1}{n_{\text{beob.}}}$ durch Ausgleichrechnung den Klammerausdruck und den Wert $\frac{1}{\nu_0}$ bestimmt.

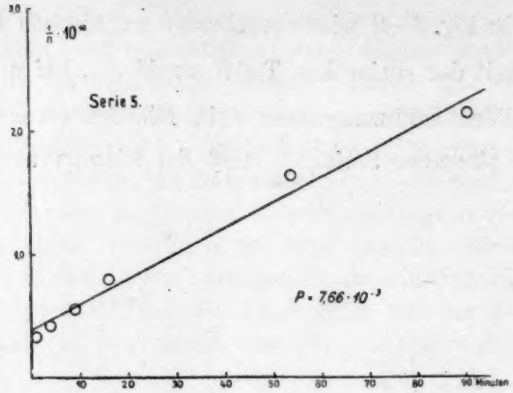


Fig. 7.

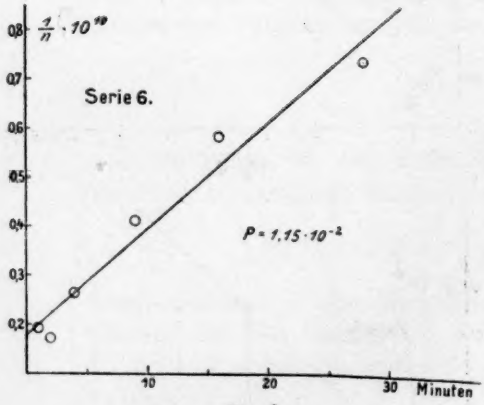


Fig. 8.

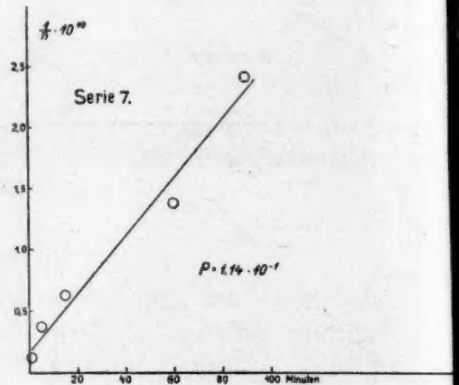


Fig. 9.

Die zugehörige gerade Linie ist danach in den Fig. 3—9 eingetragen worden. Für die einzelnen Serien ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2.

Serie	P	$\frac{1}{\nu_0}$	$\frac{2}{3}\frac{H\Theta R}{N\eta a}$
1	$1{\cdot}148 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}2513 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}1233 \cdot 10^{-10}$
2	$1{\cdot}143 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}4095 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}04496 \cdot 10^{-10}$
3	$2{\cdot}251 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}4937 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}01916 \cdot 10^{-10}$
4	$5{\cdot}742 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}2785 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}02240 \cdot 10^{-10}$
5	$7{\cdot}656 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}3859 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}02054 \cdot 10^{-10}$
6	$1{\cdot}148 \cdot 10^{-2}$	$0{\cdot}1788 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}02153 \cdot 10^{-10}$
7	$1{\cdot}143 \cdot 10^{-1}$	$0{\cdot}1602 \cdot 10^{-10}$	$0{\cdot}02390 \cdot 10^{-10}$

Für die letzten fünf Serien ist $^2/_3 \frac{H\Theta R}{N\eta a}$ ungefähr konstant, im Mittel $0{\cdot}02151 \cdot 10^{-10}$. Unter Berücksichtigung, dass t in der v. Smoluchowskischen Formel in Sekunden gerechnet ist, ergibt sich statt dessen

$$\frac{0{\cdot}02151 \cdot 10^{-10}}{60} = 0{\cdot}0003585 \cdot 10^{-10}.$$

Eine weitergehende Aufklärung über die Art der stattfindenden Koagulation kann durch Feststellung des Verhältnisses $\frac{R}{a}$ geschehen. Nach den Voraussetzungen der v. Smoluchowskischen Theorie kann dieser Wert, wenn es sich um schnelle Koagulation handelt, nicht kleiner werden als 2. Bei den oben erwähnten Messungen anderer sind für $\frac{R}{a}$ folgende Mittelwerte gefunden worden:

Zsigmondy[1]: 3·12 und 2·63,

Westgren und Reitstötter[2]: 2·3 als Mittelwert aus sieben Versuchsreihen.

In diesen Fällen handelt es sich also im Sinne v. Smoluchowskis um schnelle Koagulation. Nach Messung von η waren alle Grössen vorhanden, um auch in unserem Falle das Verhältnis $\frac{R}{a}$ zu berechnen. Da in der Literatur Angaben über die innere Reibung des Borax bei der Versuchstemperatur nicht gefunden werden konnten, wurde diese Grösse von uns bestimmt.

Die innere Reibung von geschmolzenem Borax ist stark veränderlich mit der Temperatur. Wir fanden folgende Werte:

Tabelle 3.

t	η
1000	3·41
890	13·61
1000	3·34

Die beiden ersten Werte sind durch Messung der Fallzeit eines langsam fallenden Senkkörpers nach der Methode von Arndt[3] bestimmt,

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 626 (1918).

[2] Loc. cit., S. 761.

[3] Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 578 (1907).

die im Prinzip ein schon früher von G. Tammann[1]) angewandtes Verfahren darstellt. Zur Prüfung der nach dieser Methode gefundenen Werte führten wir weitere Bestimmungen nach der Ausflussmethode durch. Ein Platintiegel wurde mit einer in den Boden eingesetzten Kapillare von 1·7 mm innerer Weite und 9·5 mm Länge versehen. Zum Verschliessen der Kapillare diente ein Reinnickelstab von 4 mm Durchmesser, der am Ende konisch abgedreht war. Bei der Bestimmung wurde zunächst der Nickelstab mit dem konischen Ende in die hierzu passende kegelförmige Eindrehung der Kapillare eingesetzt und durch Federdruck auf das obere Ende des Stabes festgehalten. Auf diese Weise war die Kapillare flüssigkeitsdicht verschlossen. Die Bestimmung geschah sowohl relativ wie absolut. Als Eichflüssigkeit für die relative Bestimmung diente Rizinusöl, dessen innere Reibung in einem gewöhnlichen Viskosimeter zuvor festgestellt war. Zur Bestimmung der Ausflusszeit des Borax wurde der Platintiegel über einen passenden zweiten Tiegel in einen elektrischen Ofen eingebaut. Nachdem die Temperatur konstant geworden, wurde durch Hochheben des Nickelstabes der Versuch in Gang gesetzt und die Zeit bis zum vollständigen Ausfluss der Schmelze mit der Stoppuhr bestimmt. Die Temperaturmessung geschah mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement. Die Versuchstemperatur betrug, wie oben schon angeführt, $925° \pm 10°$ als Mittel von 20 Messungen. Da diese Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes des Silbers liegt, wurde zur Kontrolle des Thermoelementes ein kleines, etwa 3 mm langes, scharfkantiges Stäbchen aus dünnem Silberblech bei der Versuchstemperatur in die Schmelze gebracht. Erst bei geringer Steigerung der Temperatur begann das Stäbchen gerade zu schmelzen (Schmelzpunkt des Silbers bei Luftabschluss 961°, in Luft 950°). Der mit der relativen Methode nach der bekannten Formel

$$\frac{\eta}{\eta_1} = \frac{s \cdot t}{s_1 \cdot t_1}\ ^2) \qquad (5)$$

erhaltene Wert betrug 2·90 ($\eta_1 = 6{\cdot}501$; $s_1 = 0{\cdot}96$; $s = 2{\cdot}04$; $t = 1200$; $t_1 = 5610$). Nach der Formel

$$\eta = \frac{981}{8\pi} \frac{q^2 \cdot h \cdot s \cdot \tau}{l \cdot v}\ ^3), \qquad (6)$$

---

[1]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 160.

[2]) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, 11. Aufl., Leipzig und Berlin 1910, S. 260.

[3]) F. Kohlrausch, loc. cit., S. 257.

worin in Übereinstimmung mit Kohlrausch q den Querschnitt, l die Länge der Kapillare, h die Druckhöhe, s das spezifische Gewicht, τ die Ausflusszeit, v das in der Zeit τ ausfliessende Flüssigkeitsvolumen bedeutet, ergab sich absolut berechnet $\eta = 3{\cdot}785$. Der Wert der Tabelle 3 ist der Mittelwert aus der absoluten und relativen Messung. Die bei Ausfliessen der Flüssigkeit in die Luft im allgemeinen erforderlichen Korrektionen fallen so klein aus, dass sie für unseren Zweck vernachlässigt werden konnten. Als Pyknometer für die Bestimmung der Dichte des geschmolzenen Borax bei 1000° diente ein kleiner Platintiegel von rund 8 ccm Inhalt.

Da die Herstellungstemperatur der Schmelzen zwischen den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen nämlich bei 925° lag, musste auf diese Temperatur interpoliert werden. Die Abhängigkeit der $\frac{1}{\eta}$-Werte von der Temperatur nähert sich auch in kleinen Intervallen wesentlich stärker einem linearen Verlauf als die η-Werte selbst[1]), daher wurde die Interpolation auf 925° an den $\frac{1}{\eta}$-Werten vorgenommen. Die Arndtschen $\frac{1}{\eta}$-Werte für $NaPO_3$ z. B. ergeben aber auch bei dieser linearen Interpolation in dem Zähigkeitsbereich unserer Boraxschmelze Zahlen, die noch um 5% zu klein ausfallen. Deshalb wurde der aus obiger Tabelle durch lineare Interpolation erhaltene Wert $\eta_{925°} = 6{\cdot}96$ um denselben Betrag korrigiert; also $\eta_{925°} = 7{\cdot}31$.

Nach Tabelle 2 ergibt sich für $^2/_3 \frac{H\Theta R}{N\eta a}$ aus den Serien 3—7 der Mittelwert $0{\cdot}0003585 \cdot 10^{-10}$. Mit dem eben genannten η-Wert berechnet sich

$$\frac{R}{a} = \frac{3 \cdot 0{\cdot}0003585 \cdot 10^{-10} \cdot 60{\cdot}6 \cdot 10^{22} \cdot 7{\cdot}31}{2 \cdot 83{\cdot}19 \cdot 10^{6} \cdot 1198} = 2{\cdot}39.$$

Mit dem unkorrigierten Wert $\eta_{925°} = 6{\cdot}96$ wird $\frac{R}{a} = 2{\cdot}28$. In den bisher besprochenen Serien 3—7 tritt also eine Koagulation der Teilchen erst dann ein, wenn sie sich fast berühren, ein Resultat, das sich mit den Ergebnissen der oben angeführten Autoren deckt. Dies Resultat ist um so bedeutungsvoller, weil daraus hervorgeht, dass, wie es die Theorie verlangt, der Wert $\frac{R}{a}$ und damit auch der Wirkungs-

[1]) F. C. Bingham, Phys. Rev. (1) **35**, 407 (1912); (2) **1**, 96 (1913).

radius sowohl von der Temperatur[1]) wie vom Dispersionsmittel unabhängig ist. Der Nachweis der Gültigkeit der v. Smoluchowskischen Formel ist weiter ein Beweis dafür, dass in dem beobachteten Koagulationsgebiet in unseren Boraxschmelzen ausser den erkennbaren Teilchen nicht auch noch Amikronen vorhanden waren. Gegen die Anwesenheit von kristalloid gelöstem Gold sprechen unsere vergeblichen Bemühungen, aus unseren Schmelzen durch schnelles Abkühlen farblose Gläser zu erhalten.

Starke Abweichungen von den Koagulationsvorgängen bei den Serien 3—7 scheinen bei der Serie 1 vorzuliegen. Wie aus Tabelle 2 und besonders anschaulich aus der vergleichenden Zusammenstellung der Geraden von Fig. 3—9 in Fig. 10 ersichtlich, wird der Wert

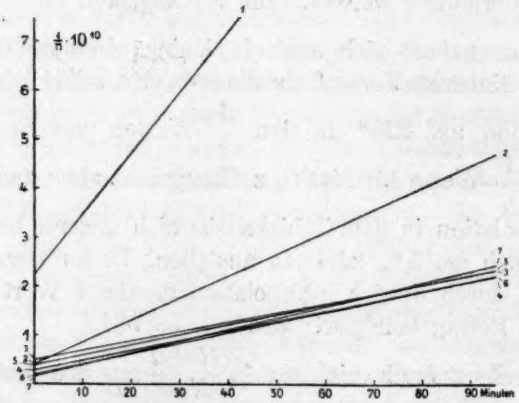


Fig. 10.

$^2/_3 \frac{H\Theta R}{N\eta a}$ hier wesentlich grösser. Wenn man also auf diese Serie die v. Smoluchowskische Theorie noch ohne weiteres anwenden dürfte, so ergäbe sich für $\frac{R}{a}$ hier ein überraschend grosser Wert, nämlich 13·7. Wir glauben jedoch, dass die Verhältnisse bei dieser Serie durch hier wirksam werdende Fehlerquellen entstellt werden, und dass man erst nach deren Ausschaltung die Gültigkeit der v. Smoluchowskischen Theorie auch an dieser Serie wird prüfen können. Als die wesentlichste Fehlerquelle sehen wir bis auf weiteres die folgende an. Auch die goldfreien Boraxschmelzen sind nie ganz frei von Ultramikronen; dies ist

[1]) M. v. Smoluchowski, loc. cit., S. 138.

selbst dann der Fall, wenn der Borax durch häufiges Umkristallisieren unter Verwendung von reinstem destilliertem Wasser sorgfältigst gereinigt wird. Die Zahl dieser Ultramikronen nimmt, wie wir uns an mehreren blinden Versuchen überzeugt haben, bei längerem Erhitzen allmählich ab. Bei der Ermittlung der wahren Goldteilchenzahl der Serie 1 wirkt zudem noch der Umstand erschwerend, dass die als Verunreinigung vorhandenen Ultramikronen im Ultramikroskop zum Teil eine Färbung und Helligkeit haben, welche der Farbe der Goldteilchen bei der in Rede stehenden Serie zum Verwechseln ähnlich ist. Es ist also nicht zu vermeiden, dass sie wenigstens zum Teil als Goldteilchen mitgezählt werden. Die Abnahme der Teilchenzahl der verunreinigenden Ultramikronen überlagert sich der Abnahme der Goldteilchen, wodurch hier eine Fälschung der Auszählung im Sinne einer schnelleren Koagulation entsteht.

Wir hoffen, dass durch eine sich an diese Untersuchung anschliessende bereits im Gang befindliche Arbeit, welche die Photometrierung der Schmelzen zum Gegenstande hat, sich eine Möglichkeit bietet, diese Fehlerquelle zu eliminieren. Bei dieser Gelegenheit werden wir auch genauer auf Einzelheiten bei der Herstellung der Schmelzen eingehen. Dass bei der Serie 2 die eben erwähnten Fehlerquellen auch offenbar schon wirksam sind, darauf deutet der schon merklich höhere Wert dieser Serie hin.

In der Tafel ist das ultramikroskopische Bild der Präparate von Serie 5 photographisch wiedergegeben. Man sieht hier die zur Auszählung benutzte Netzteilung und innerhalb der einzelnen Quadrate die mit Beugungsringen umgebenen Goldteilchen, welche mit zunehmender Teilchengrösse immer schöner sichtbar werden. Zur Zählung wurde von uns nur das mittelste Quadrat benutzt. Die Zahl der in diesem sichtbaren Goldteilchen entspricht natürlich nur einer einzigen Stelle in unseren Präparaten und kann daher nicht den in Tabelle 1 mitgeteilten Zahlen parallel gehen, wohl aber ist dies angenähert der Fall bei der Summe der in allen neun Quadraten sichtbaren Teilchen. Auf dem Originalnegativ zählen wir 112, 95, 67, 47, 18, 10 Teilchen.

Ergebnisse.

Es wurden Boraxgläser hergestellt, die feinverteiltes Gold in abgestufter Teilchengrösse enthalten. Die erhaltenen Präparate wurden ultramikroskopisch untersucht. Es ergab sich, dass die Teilchenzahl in den Gläsern mit zunehmender Erhitzungsdauer abnimmt, und dass

diese Abnahme mit der v. Smoluchowskischen Theorie der schnellen Koagulation in Einklang steht, die bisher nur an Hydrosolen bestätigt worden ist. Die Teilchen vereinigen sich auch hier nur dann zu grösseren, wenn sie sich infolge der Brownschen Bewegung fast bis zur unmittelbaren Berührung einander genähert haben. Hervorzuheben ist, dass die v. Smoluchowkische Theorie selbst noch in einer Schmelze von etwa 1000° gültig bleibt.

Es wurde gefunden: die Dichte des Borax bei fast 1000° zu 2·04, seine innere Reibung bei 1000° und 890° zu 3·38 und 13·61.

Göttingen, Institut für anorgan. Chemie
und Optische Werkstätten R. Winkel.

Über die Dissoziation starker Elektrolyte in sehr verdünnten Lösungen.

Von

Philipp Groß und Otto Redlich.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 23.)

1. Um eine endgültige Entscheidung über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für sehr verdünnte Lösungen starker Elektrolyte herbeizuführen, hat Washburn[1]) gemeinsam mit seinen Schülern in den Jahren 1911—1918 die Leitfähigkeit solcher Lösungen mit bisher unerreichter Genauigkeit gemessen. Die Ergebnisse gibt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Chlorkalium. Temp. 18·00° C.

Messungsreihe	Mole $\times 10^4$ pro Liter			
	0·2	0·5	0·75	1·0
1	129·515	129·320	129·170	129·030
2	129·510	129·317	129·150	129·015
3	129·537	129·360	129·220	129·080
4	129·500	129·324	129·165	129·020
Mittel:	129·515	129·324[2])	129·176	129·036

Kann man auch die Ungültigkeit dieses Gesetzes für Lösungen starker Elektrolyte in Konzentrationsbereichen, in denen es auf Lö-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 106, 122, 150 (1918); H. J. Weiland, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 131 (1918).

[2]) Wir nehmen den Mittelwert als richtig an.

sungen von Nichtelektrolyten oder schwachen Elektrolyten durchaus anwendbar ist, als erwiesen[1]) ansehen, so liegt doch die Vermutung nahe, dass die elektrischen Einflüsse mit wachsender Verdünnung unbegrenzt abnehmen, derart, dass

$$\lim_{c=0} K = K_0 \quad [2]) \tag{1}$$

$$\left(K = \frac{\gamma^2 c}{1-\gamma},\ \gamma = \text{Dissoziationsgrad},\ c = \text{Konzentration}\right)$$

eine endliche Grösse ist und dass K in der Nähe der Konzentration Null konstant wird:

$$\lim_{c=0} \frac{dK}{dc} = 0. \tag{2}$$

Dabei könnte man erwarten, dass schon in einem Teil des der Messung zugänglichen Gebietes

$$| K - K_0 |$$

mit wachsender Verdünnung beständig abnimmt.

Für die Untersuchung extrem verdünnter Elektrolytlösungen kommt bloss die Leitfähigkeitsmethode als die genaueste in Frage[3]). Dabei wird als zulässig angesehen, dass in dem betrachteten Bereich auch die Arrheniussche Beziehung:

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \tag{3}$$

(Λ = Äquivalentleitfähigkeit, $\Lambda_0 = \lim_{c=0} \Lambda$) gilt.

2. Eine Methode, Λ_0 durch Einführung eines vom Massenwirkungsgesetz unabhängigen Ausdruckes zu berechnen, ist unmöglich[4]). Washburn bestimmt die beiden Konstanten K und Λ_0 aus dem Massenwirkungsgesetz auf graphischem Wege. Er trägt K als Funktion von c, Λ und einem Parameter Λ_0 auf, so dass durch das Verdünnungsgesetz eine Kurvenschar

$$K = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

definiert wird. Zur Extrapolation nimmt er an, dass die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz in dem der Messung nicht mehr zugäng-

[1]) Washburn, loc. cit., S. 151, 152.
[2]) Washburn, loc. cit., S. 128.
[3]) Washburn, loc. cit., S. 106, 108.
[4]) R. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 621 (1909); S. J. Bates, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 522 (1913).

lichen Konzentrationsbereiche mit abnehmender Konzentration nicht zunehmen (dass also für $c < 2 \cdot 10^{-5}$ die Grösse

$$\left| \frac{dK}{dc} \right|$$

mit fallendem c zumindest nicht steigt). Man sieht dann, dass nur eine Kurve der Schar der Bedingung (2) genügt; für wässerige Kaliumchloridlösung nach Washburn und Weiland die Kurve, für die Λ_0 den Wert 129·64 annimmt. Dieses Verfahren liefert Werte, die praktisch identisch sind mit den durch die Bedingung

$$\frac{\Lambda_1^2 c_1}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_1)} = \frac{\Lambda_2^2 c_2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda_2)} \tag{4}$$

gegebenen, wobei sich die Indizes 1 und 2 auf die zwei niedersten gemessenen Konzentrationen beziehen.

3. Man wird das Massenwirkungsgesetz für experimentell bewiesen ansehen, wenn K für ein bestimmtes Konzentrationsgebiet innerhalb der durch die experimentellen Fehler gegebenen Grenzen konstant bleibt. Dieses Konzentrationsgebiet muss verhältnismässig gross sein, erstens weil zwei willkürliche Konstanten eingeführt werden, zweitens weil die Fehlergrenzen $\left(\text{wegen des Faktors } \frac{1}{\Lambda_0 - \Lambda}\right)$ bekanntlich ziemlich weit gezogen werden müssen.

4. Die Abhängigkeit $K = K(c)$ gibt Tabelle 2 [1]).

Tabelle 2.

c	K	H	c	H
$2 \cdot 10^{-5}$	0·0200	1·78	$2 \cdot 10^{-3}$	1·55
$5 \cdot 10^{-5}$	0·0201	1·77	$5 \cdot 10^{-3}$	1·56
$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	0·0204	1·70	$1 \cdot 10^{-2}$	1·58
$1 \cdot 10^{-4}$	0·0210	1·60	$2 \cdot 10^{-2}$	1·65 [2])
$2 \cdot 10^{-4}$	0·0265	1·59	$5 \cdot 10^{-2}$	1·72 [2])
$5 \cdot 10^{-4}$	0·0397	1·58	$1 \cdot 10^{-1}$	1·82 [2])
$1 \cdot 10^{-3}$	0·0524	1·55		

Über dieses Ergebnis sagt Washburn [3]): „Direct and unequivocal

[1]) Weiland, loc. cit. 146; Daten teilweise nach Kohlrausch und Maltby, Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1899, 665.

[2]) Die übliche Viskositätskorrektur wurde angebracht.

[3]) Loc. cit. S. 151, vgl. auch Washburn, Principles of Physical Chemistry, New-York 1921, S. 255, 338; ferner K. F. Herzfeld, Phys. und Elektrochemie in Enz. d. math. Wiss. Leipzig 1921, V, 11, S. 1007.

evidence that strong electrolytes obey the law of Mass Action in aqueous solutions in portions[1]) of the concentration range open to direct measurement is given for the first time....“

Nach (4) ist Λ_0 so gewählt, dass die K für die zwei niedersten Konzentrationen übereinstimmen müssen. Überdies muss es ja, wenn man bloss die Stetigkeit der Funktion $K(c)$ voraussetzt, ein Intervall von c geben derart, dass ΔK, die Änderung von K, kleiner bleibt als eine beliebig klein vorgegebene Zahl ε. Es kann in Anbetracht der oben angeführten Gründe kaum als besonders beweiskräftig angesehen werden, dass gerade noch der ΔK-Wert für $c = 10^{-4}$ den durch die experimentellen Fehler bedingten Wert von ε nicht übersteigt.

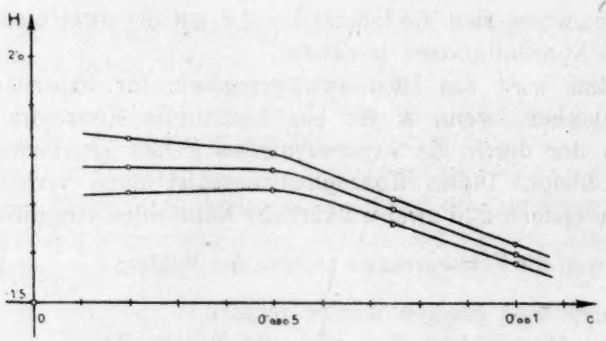


Fig. 1.

Die Bedeutung des rein zahlenmässigen Ergebnisses lässt sich am besten durch Vergleich mit analogen Berechnungen nach einer anderen Formel beurteilen. Wir haben, ganz willkürlich, die bekannte van't Hoffsche Formel

$$H = \frac{\Lambda^{\frac{3}{2}} \cdot c^{\frac{1}{2}}}{\Lambda_0^{\frac{1}{2}}(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

ausgewählt, die ebenso wie die Ostwaldsche ausser Λ_0 gerade noch eine Konstante enthält. Das Washburnsche Verfahren auf H angewendet ergibt (Fig. 1) $\Lambda_0 = 129{\cdot}84$; die Werte für H die mit diesem Λ_0 berechnet wurden, sind in Tabelle 2 angeführt. H zeigt allerdings in dem Bereich $0{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-4} eine Abweichung von 9%, während K nur eine solche von 5% aufweist; aber auch diese Abweichung ist nach der Grösse der experimentellen Fehler noch als zulässig an-

[1]) Nämlich von $2{\cdot}10^{-5}$ bis 10^{-4}.

zusehen; jedenfalls fällt dieser Umstand nicht so sehr in Gewicht, dass man bloss danach die Annahme

$$\lim_{c=0} \frac{dK}{dc} = 0$$

samt der erwähnten Extrapolationsannahme als experimentell bestätigt, die Annahme

$$\lim_{c=0} \frac{dH}{dc} = 0$$

als widerlegt ansehen könnte. Auf die verhältnismässig gute Konstanz von H bei höheren Konzentrationen legen wir im übrigen kein Gewicht.

5. Nach den vorstehenden Ausführungen glauben wir uns zu dem Schlusse berechtigt, dass die Voraussetzung (2) durch die experimentellen Untersuchungen nicht bewiesen ist. Dieses Resultat ist um so bemerkenswerter, als nicht die mindeste Aussicht besteht, experimentelle Daten zu gewinnen, die zu einer direkten Entscheidung der behandelten Frage eher geeignet wären als die bewunderswerten Messungen Washburns. Keineswegs soll jedoch gesagt werden, dass die genannte Voraussetzung (2) unzulässig sei; tatsächlich liesse sich das starke Ansteigen von K in dem Gebiete oberhalb $c = 10^{-4}$ auch dadurch erklären, dass die elektrischen Kräfte eben gerade in dieser Gegend anfangen merklich zu werden.

6. Man könnte nun in Anbetracht des Umstandes, dass eine direkte experimentelle Entscheidung, so weit abzusehen, unmöglich ist, die Frage der Gültigkeit oder Unzulässigkeit der Gleichung (2) als belanglos ansehen. Dieser Meinung könnten wir uns nicht anschliessen, zunächst deshalb, weil aus der Washburnschen Annahme ein Wert für Λ_0 folgt, also für eine Grösse, die auch ausserhalb der hier behandelten Probleme wesentliche Bedeutung besitzt, dann auch deshalb, weil durch die Washburnsche Betrachtungsweise der Gang des Ausdruckes

$$\frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)}$$

in einen ganz bestimmten Zusammenhang mit der Wirkung der elektrischen Kräfte gebracht wird.

Hingegen scheint es uns von vornherein nicht unmöglich zu sein, durch Grenzwertbildung aus einem allgemeineren Verdünnungsgesetz über die Gültigkeit der Gleichung (2) zu entscheiden. Eine empirische Interpolationsformel eignet sich aus den Gründen, die allgemein gegen jede Extrapolation nach solchen Formeln vorliegen[1]) zu diesem Ver-

[1]) Vgl. z. B. Washburn, Principles, S. 253.

fahren nicht. Steht jedoch ein Verdünnungsgesetz, welches aus theoretischen Annahmen[1]) abgeleitet ist, in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, so kann man erwarten, dass diese Annahmen auch in dem der Messung unzugänglichen Konzentrationsbereiche zutreffen.

7. Ein derartiges Verdünnungsgesetz aufzustellen, ist — worüber wir demnächst ausführlich zu berichten beabsichtigen — tatsächlich möglich. Wenn auch die Prüfung der im folgenden wiedergegebenen Formel an dem experimentellen Material zur Zeit noch nicht vollständig durchgeführt ist, möchten wir doch einige Bemerkungen über die Anwendung derselben auf das hier behandelte Problem anfügen.

Eine sehr naheliegende Annahme ergibt sich nämlich durch eine Verallgemeinerung eines Ansatzes, den Planck[2]) in seiner Darstellung der Ghoshschen Theorie macht. Danach ist die innere Energie eines Mols Ionen

$$u = u_0 - \beta c^{\frac{1}{2}}_{\text{Ionen}} \tag{5}$$

(u_0 und β sind Konstanten). Setzt man allgemeiner

$$u = u_0 - \beta c^{h}_{\text{Ionen}} \tag{6}$$

so erhält man als Verdünnungsgesetz[3]) für binäre Elektrolyte:

$$\ln \frac{\gamma^2 c}{1-\gamma} = \ln M + \beta \frac{1+h}{RT} (\gamma c)^h \tag{7}$$

(c = analytische Konzentration, $\gamma = \frac{1}{c} \times$ Konzentration der dissoziierten Molekeln)[4]). Aus (7) und der Arrheniusschen Beziehung (3) ergibt sich

$$\log \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} = \log K'_0 + K' \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} c\right)^h, \tag{8}$$

formal eine von Bates[5]) empirisch gefundene Formel.

Sollte nun die Annahme (6) durch den experimentellen Befund[6]) als richtig erwiesen werden, so würde

---

[1]) Die den elektrischen Kräften Rechnung tragen.

[2]) Thermodynamik, Berlin und Leipzig 1921, S. 257.

[3]) Planck, loc. cit. § 273, Ende.

[4]) Anmerkung bei der Korrektur. In einer scheinbar unbeachtet gebliebenen Abhandlung [Malmström, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 797 (1905)] finden wir sowohl den Ansatz (5) als auch den daraus folgenden Spezialfall der Gleichung (7).

[5]) Vgl. Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 126 (1920), Principles S. 254.

[6]) Da die Zulässigkeit der Annahme (3) bei sehr hohen Verdünnungen zumindest fraglich ist [P. Hertz, Ann. d. Physik (IV) **37**, 1 (1912)], kann die Formel (7) zunächst nicht an Leitfähigkeitsdaten, sondern nur an den Messungsergebnissen für solche Grössen geprüft werden, für die aus (6) allein Formeln thermodynamisch abzuleiten sind (Osmot. Erscheinungen, geeignete Potentialmessungen usw.).

$$\lim_{c=0} \frac{d}{dc}\left(\ln \frac{\gamma^2 c}{1-\gamma}\right) = \lim_{c=0} \frac{d \ln K}{dc} = \lim_{c=0} \frac{\beta h (1+h)}{RT} (\gamma c)^{h-1} \left(\frac{d\gamma}{dc} c + \gamma\right)$$

oder

$$\lim_{c=0} \frac{dK}{dc} = \frac{\beta h (1+h)}{RT} \lim_{c=0} K (\gamma c)^{h-1} \left(\frac{d\gamma}{dc} c + \gamma\right) \tag{9}$$

folgen. Damit Formel (7) ihren Sinn für beliebig kleine c behält, muss

$$\lim_{c=0} K = \lim_{c=0} \frac{\gamma^2 c}{1-\gamma} = K_0 = M$$

endlich bleiben, d. h. $1-\gamma$ von derselben Ordnung Null werden wie c. Dann bleibt der Grenzwert

$$\lim_{c=0} \frac{d\gamma}{dc} = -\lim_{c=0} \frac{\gamma}{2-\gamma} \cdot \frac{1-\gamma}{c}$$

und ebenso der Ausdruck

$$\lim_{c=0} \left(\frac{d\gamma}{dc} c + \gamma\right)$$

ebenfalls endlich. Nun folgt für

$$h > 1 \qquad \lim_{c=0} \frac{dK}{dc} = 0, \tag{10}$$

eine Bestätigung der Washburnschen Voraussetzung, dagegen für

$$h < 1 \qquad \lim_{c=0} \frac{dK}{dc} = \infty \tag{11}$$

und schliesslich für

$$h = 1 \qquad \lim_{c=0} \frac{dK}{dc} = a \qquad [a \text{ eine endliche Zahl}].$$

Da die spezielle Ghosh-Planck sche Theorie $h = \frac{1}{3}$ setzt, ist sie nach (11) mit der Washburnschen Voraussetzung unverträglich.

Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass der Exponent h für den Charakter der zwischen den Ionen, in ihrer in Lösungen bestehenden räumlichen Anordnung, wirkenden Kräfte von wesentlicher Bedeutung ist.

Zusammenfassung.

1. Die von Washburn und seinen Schülern ausgeführten, in absehbarer Zeit nicht zu übertreffenden Messungen der Leitfähigkeit von

hoch verdünnten *KCl*-Lösungen liefern keine unzweideutige Bestätigung der Washburnschen Annahme

$$\lim_{c=0} \frac{dK}{dc} = 0.$$

2. Hingegen beweist das Ergebnis dieser Messungen auch nicht die Ungültigkeit dieser Annahme. Eine direkte experimentelle Entscheidung ist nicht zu erwarten.

3. Eine Entscheidung könnte sich aus der Prüfung eines theoretisch fundierten Verdünnungsgesetzes ergeben.

Wien, I. chem. Lab. d. Universität und Lab. für physik. Chemie d. Techn. Hochschule.

Piezochemische Studien. XVIII.

Ein allgemeines, direktes Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung bei hohem Druck.

Von

Ernst Cohen, D. H. Peereboom Voller und A. L. Th. Moesveld.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 2. 23.)

Einleitung.

Die beiden bisher bekannten direkten Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung unter hohem Druck sind nur in Spezialfällen verwendbar. Dieselben werden unbrauchbar, sobald es nicht möglich ist, das bei hohem Druck erreichte Sättigungsgleichgewicht während kurzer Zeit auch bei 1 Atm. zu beständigen, somit in solchen Fällen, in welchen die zu untersuchenden Stoffe in Reaktion treten mit dem Material der Bombe, in welcher sie sich unter Druck befinden[1]). Ein allgemeines Verfahren, das auch in derartigen Fällen zum Ziel führt, gehörte noch stets zu den Desideraten der Piezochemie. Wir geben nachstehend die Beschreibung eines solchen Verfahrens. Dasselbe setzt uns, wie sich ergeben wird, instand, die Löslichkeit von Stoffen unter hohem Druck mit derselben Genauigkeit zu ermitteln, wie bei 1 Atm. Druck.

Prinzip des Verfahrens.

1. Man schüttelt das zu untersuchende System, z. B. Salz und Wasser, in einer geeigneten Pipette, welche sich (bei konstanter Tem-

[1]) Ernst Cohen und L. R. Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909); Ernst Cohen, Katsuje Inouye und C. Euwen, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1910); A. F. Sill, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2632 (1916); Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell S. 454 ff.

peratur) in einer schaukelnden Kompressionsbombe (K. B.) befindet, in welcher der Druck sich während beliebig langer Zeit konstant halten lässt. Das System wird gerührt, indem sich in demselben Quecksilber fortwährend hin und her bewegt. Ist das Lösungsgleichgewicht unter hohem Druck erreicht, so wird die entstandene gesättigte Lösung bei konstant gehaltenem Druck filtriert und in eine zweite Pipette überführt. Nachdem in dieser Weise die gesättigte Lösung von dem überschüssigen Bodenkörper getrennt worden ist, entfernt man die Pipette, welche die Lösung enthält aus der K. B. und unterwirft sie der Analyse, wodurch die Löslichkeit des Bodenkörpers unter dem betreffenden Druck bekannt wird.

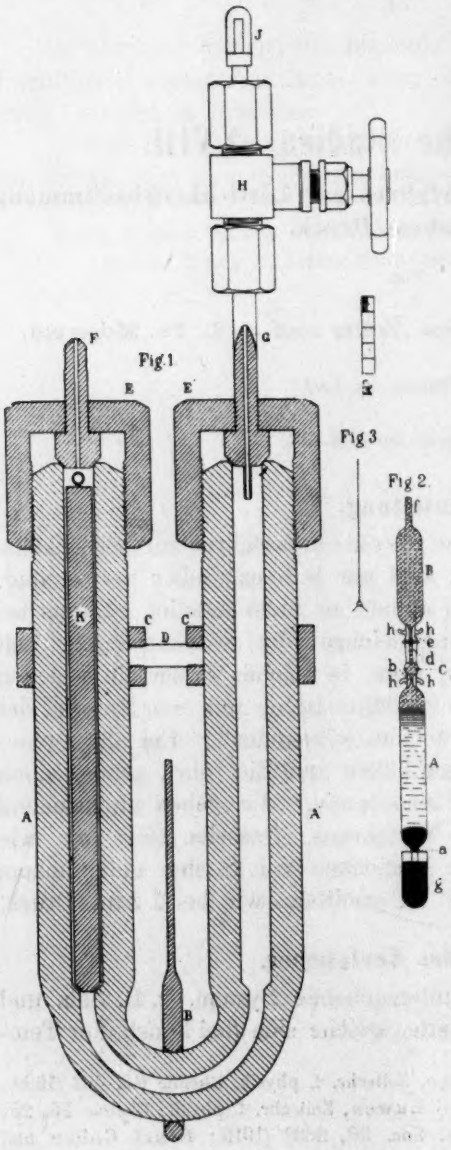


Fig. 1—3.

Die Apparate.

2. Der von uns verwendete Thermostat, der Piezostat mit Manometer und Druckwage, sowie die Schüttelvorrichtung und Thermometer sind bereits früher eingehend beschrieben worden [1]).

A. Die Kompressions-Bombe (K. B.).

Da die zu diesen Versuchen benutzte K. B. teilweise mit Quecksilber gefüllt wurde, waren Lötstellen zu vermeiden. Wir benutzten deshalb eine

[1]) Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell S. 415 ff.

solche, welche aus einem einzigen Stück Achsenstahl angefertigt war (Fig. 1). Dieselbe bildet ein U-förmiges Rohr, dessen Höhe 46 cm betrug. Die Bohrungen der beiden Schenkel hatten 2 cm Durchschnitt; dieselben stehen miteinander in Verbindung mittels eines 1 cm weiten Kanals. Die Wandstärke der Schenkel betrug 2 cm.

Mittels eines Heissluftmotors und einer Transmission lässt sich die Bombe bei konstantem Druck in einem Ölthermostaten in schaukelnder Bewegung erhalten[1]). Dabei machen die beiden Schenkel in ihrer äussersten Lage einen Winkel nach unten von etwa 10° mit der Horizontalen. Zwecks möglichster Einschränkung der in der Bombe verwendeten Quecksilbermenge, setzten wir in den Schenkel *A* die Eisenstange *K*. *D* ist die Achse, um welche die Bombe schaukelt, wenn sie mittels der Stange *B* in Bewegung gehalten wird.

B. Die Löslichkeits-Pipette (L. P.).

4. Dieselbe besteht aus zwei Pipetten *A* und *B* (Fig. 2), deren Inhalt etwa 15 bzw. 9·5 ccm beträgt. Der innere Durchschnitt beider Pipetten ist 16 mm. *A* ist 10 cm lang, *B* nur 6·5 cm. Das Röhrchen *a* an der unteren Seite von *A* ist 3·5 cm lang und hat 3 mm Lumen. An der oberen Seite endet *A* in einer Kapillare *b*, deren Länge 1·5 cm beträgt (Lumen 1 mm). Der Teil *c* ist kugelartig erweitert, enthält einen kleinen Baumwollebausch und endet in dem Schliff *d*, in welchen die Kapillare *e* passt, welche den unteren Teil der Pipette *B* bildet. Die Distanz zwischen dem oberen Teil von *b* bis zum unteren Teil der Pipette *B* beträgt 2·5 cm. Die Pipette *B* endet in dem Röhrchen *f*, welches 2 cm lang ist und dessen Lumen 3 mm beträgt. Die beiden Pipetten lassen sich mittels stählerner Spiralfedern, welche man um die Glashäkchen *hhhh* legt, fest aneinander drücken.

Den ganzen Apparat setzt man bei *a* in ein gläsernes Quecksilbernäpfchen *g*, er wird darin festgehalten mittels eines Korkpfropfens, der an der Aussenseite eingeschnitten ist, so dass das Quecksilber des Näpfchens mit dem Quecksilber in der Bombe in Verbindung ist, wenn man den Apparat in dieselbe unter Quecksilber taucht.

5. Der Versuch verläuft in vier Abteilungen:

a) Das Füllen der L. P. und deren Einführen in die K. B.

b) Das Schütteln.

[1]) Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), speziell S. 415 ff.

c) Überführung der unter Druck gesättigten Lösung aus der Pipette *A* in die Pipette *B* nach Filtration.

d) Die Analyse der gesättigten Lösung.

6. Wir wollen nunmehr den Gang eines Versuches in einem bestimmten Falle eingehend beschreiben. Es handle sich z. B. darum, die Löslichkeit des Thallosulfats in Wasser bei 30·00° C. und 1500 Atm. Druck zu ermitteln. Das Salz wurde hergestellt aus Thallium und reinster Schwefelsäure. Das Metall war erhalten durch Elektrolyse einer wässerigen (sauren) Lösung von Thallosulfat, welches mehrmals aus Wasser umkristallisiert worden war. In 5 g des Endproduktes liessen sich Verunreinigungen nicht nachweisen.

a) Das Füllen der Löslichkeits-Pipette.

7. Man taucht dieselbe ganz in Benzin[1]), welches sich in einem höheren Glaszylinder befindet, nachdem man bei *c* in die Pipette einen kleinen Baumwollebausch eingeführt hat. Man erwärmt das Ganze auf etwa 80°, indem man den Glaszylinder in ein kupfernes Wasserbad eintaucht. Sodann verbindet man eine Hilfspipette *Q* (in der Fig. 2 nicht gezeichnet!) mit dem Rohre *f*. Der Inhalt dieser Pipette ist ungefähr dem der Pipette *B* gleich.

Man taucht die L. P. in eine bei etwa 80° gesättigte, wässerige Lösung von Th_2SO_4, welche sich in einem höheren Glaszylinder befindet. Bei dieser Temperatur ist die gesättigte Lösung konzentrierter als diejenige, welche sich später bei 30·00° und 1500 Atm. Druck bilden wird (Vorversuche hatten dies ergeben). Man saugt nun mittels eines Gummischlauches soviel von dieser Lösung in *A*, dass darin nur noch eine etwa 2 cm hohe Benzinschicht zurückbleibt. Sodann entfernt man die L. P. aus der heissen Lösung, verschliesst *a* mit dem Finger, entfernt *Q* und verbindet *f* mittels einer Kautschukverbindung mit dem Stahlröhrchen *G* des Bombenverschlusses *E'* (Fig. 1). Die Kautschukverbindung hat man zuvor mittels zweier Eisendrahtligaturen auf *f* befestigt.

8. Das Röhrchen *G* der K. B. ist unterdessen mit Vaselin (Chesebrough) gefüllt, indem man dieses nach Erwärmen in das Rohr aufgesaugt hat. Sodann verschliesst man den Hahn *H*. Vorversuche hatten nämlich gezeigt, dass bei sehr hohen Drucken Benzin durch den Hahn gedrückt wird. Das Vaselin dagegen bildet auch bei den

[1]) Dieses Präparat war aus einem Handelsprodukt durch Fraktionieren erhalten worden. Benutzt wurde nur der Teil, der zwischen 100° und 115° überdestillierte.

höchsten verwendeten Drucken einen sicheren Verschluss. Es geht offenbar in dem Röhrchen und dem Hahne H nicht so schnell in Benzin in Lösung, dass der Verschluss gefährdet wird.

9. Das Näpfchen g wird mit Quecksilber gefüllt; sodann taucht man a in das Quecksilber und überführt das Ganze in den Schenkel A' der K. B. Diese ist im voraus mit Quecksilber beschickt worden (der Stab K befindet sich in E) und in einen Behälter gebracht, der mit Wasser von etwa 80° gefüllt ist. Durch Eintauchen der Bombe in das heisse Wasser beugt man dem Auskristallisieren des überschüssigen Salzes der Lösung während des Manipulierens vor.

10. Die Schenkel der K. B. werden nunmehr zwecks Entfernen der vorhandenen Luft ganz mit Quecksilber angefüllt; sodann verschraubt man dieselben mittels der Schraubköpfe E und E_1. Die ganze K. B. stellt man in den Thermostaten und verbindet den Schenkel E mit der Druckkapillare, die in Form einer Uhrfeder gerollt ist[1]). Nachdem die Schaukelvorrichtung mit dem Motor in Verbindung gebracht worden ist, kann dann das Schütteln seinen Anfang nehmen.

11. Handelt es sich darum, das Lösungsgleichgewicht (unter Druck) von der anderen Seite aus zu erreichen, so taucht man die K. B. nicht in heisses Wasser, sondern bietet der übersättigten Lösung, welche sich in der L. P. befindet die Gelegenheit, bei 30° den überschüssigen Bodenkörper auskristallisieren zu lassen, bevor man das Ganze unter Druck bringt.

b) Das Schütteln der Lösung.

12. Während des Schüttelns, welches meist vom Nachmittag des einen Tages bis zum Vormittag des nächsten (etwa 20 Stunden) fortgesetzt wurde, läuft das Quecksilber in A hin und her und erzeugt ein fortwährendes Rühren des Inhaltes der L. P. Man stoppt den Motor und bringt die K. B. im Thermostaten in vertikalen Stand, damit der Bodenkörper sich absetzen kann (etwa während 30 Minuten).

c) Das Überführen der gesättigten Lösung nach Filtration.

13. Man verbindet das Stahlrohr g[2]) (Fig. 1), welches aus E' herausragt, mittels eines dünnen, kurzen Kautschukrohres mit einer kleinen, in ccm geteilten Pipette und zwar derart, dass das Glasrohr der Pipette unmittelbar an das Stahlrohr anschliesst. Der Inhalt dieser

[1]) Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919).

[2]) Während des Schaukelns der Bombe im Ölthermostaten ist das Ende von g mittels einer Glaskappe J gegen das Eindringen von Öl geschützt.

Pipette P (in der Figur nicht gezeichnet!) ist so gewählt, dass derselbe dem der Pipette B ungefähr gleich ist (9 ccm). Man öffnet nun den Hahn H der K. B. sehr vorsichtig, während eine zweite Person, die das Manometer der Druckpumpe des Piezostaten fortdauernd abliest, durch Nachpressen von Öl in die Druckleitung dafür Sorge trägt, dass der Druck konstant auf 1500 Atm. gehalten wird. Zunächst tritt nun das Vaselin, welches sich in g befand, in die Pipette P, sodann folgt Benzin aus der Pipette B. Ist soviel Benzin in P gedrückt, als dem Inhalte von B entspricht, so ist die (bei 30·00° C. und 1500 Atm. Druck) gesättigte Lösung aus A, nach Filtration durch den Baumwollbausch, nach B übergetreten, sowie das Benzin, welches sich ursprünglich in A über der Lösung befand. Dieses Benzin schwimmt jetzt in B auf der filtrierten, gesättigten Lösung.

Man schliesst nunmehr den Hahn H und öffnet geschwind die Druckleitung F, welche das Öl in die K. B. führt, so dass der Druck schnell auf 1 Atm. fällt. Infolge dieser adiabatischen Druckabnahme dehnt sich die in B vorhandene gesättigte Lösung aus. Infolgedessen wird eine geringe Menge der gesättigten Lösung nach A zurückgedrückt, gleichfalls aber kristallisiert in B infolge der eingetretenen Druckabnahme und der diese begleitenden Abkühlung eine gewisse Salzmenge aus. Hierfür ist indes Zeit nötig, aber bevor das Kristallisieren stattfindet, ist die Ausdehnung der Flüssigkeit in B und damit das Verschieben der gesättigten Lösung nach A bereits zum Stillstand gekommen. Die gewichtsprozentische Zusammensetzung des Systems in B ist somit die der unter Druck gesättigten Lösung.

Man öffnet nunmehr die K. B., entfernt den Verschluss E', so dass die L. P. aus der Bombe tritt, entfernt das Näpfchen g, verschliesst a mit dem Finger, entfernt mittels eines Baumwollbausches das dem Gummirohr anhängende Quecksilber aufs sorgfältigste (damit bei den späteren Manipulationen nicht Quecksilber in B gerate), schneidet die Ligaturen durch und entfernt die Pipette A mit dem Näpfchen g[1]), nachdem man f mit dem Finger verschlossen hat. Nachdem der Schliff d aufs sorgfältigste gereinigt ist, verschliesst man denselben durch Aufsetzen einer kleinen Glaskappe.

d) Die Analyse der gesättigten Lösung.

14. Es gilt nun die in der Pipette B vorhandenen Kristalle wieder quantitativ in Lösung zu bringen und sodann eine möglichst grosse

[1]) Diese Manipulationen wurden von zwei Personen ausgeführt.

Menge der so entstandenen Lösung ohne das in *B* vorhandene Benzin in ein Kölbchen zu überführen, aus dem dann später das Wasser der Lösung durch Verdampfen zu entfernen ist. Diese Manipulationen werden nun folgenderweise ausgeführt: Durch *f* bringt man einen kleinen Rührer in *B*. Dieser (Fig. 3) besteht aus zwei Platinblättchen (7 mm lang, 2 mm breit), welche mittels einer Öse an einem 11 cm langen Platindraht aufgehängt sind. Wird dieser Draht schnell zwischen den Fingern hin und her gedreht, so spreizen sich die Blättchen und erzeugen ein sehr intensives Rühren in der Lösung. Man erwärmt dabei *B* über einem Bunsenbrenner. Gefahr für Verdampfen des Wassers der Lösung liegt nicht vor, da dieselbe von einer Benzinschicht bedeckt ist. Da ein Teil des letzteren beim Erwärmen bei *f* ausströmt, ist dafür Sorge zu tragen, dass es sich nicht entzündet. Dies wird erreicht, indem man die Flamme des Brenners von einem Sicherheitsdrahtgewebe umgibt, wie es vielfach beim Destillieren leicht entzündlicher Stoffe zur Verwendung gelangt.

Sind sämtliche Kristalle in Lösung gegangen, so setzt man das Rühren noch während einiger Augenblicke fort, damit die Lösung völlig homogen wird. Sodann entfernt man den Rührer sowie die Glaskappe, welche den Schliff von *B* verschliesst, und lässt die Lösung in ein zuvor gewogenes Glaskölbchen ausfliessen. Sobald die Benzinschicht das untere Ende von *B* erreicht, verschliesst man *f* mit dem Finger, womit man vorbeugt, dass auch Benzin in das Kölbchen gelangt. Da in der Glaskappe des Schliffes von *B* sich meist Tropfen der Lösung (manchmal auch kleinere Kristalle) befinden, bringt man dieselbe (ihr Gewicht war zuvor bestimmt worden) gleichfalls in das Glaskölbchen.

15. Da die gesättigte Lösung aus *B*, wenn sie in das Kölbchen ausfliesst, durch Verdampfen Wasser verlieren könnte, bringt man in das Kölbchen zuvor eine gewogene Menge Wasser, die durch Einsetzen des Kölbchens in Eis gekühlt ist.

Strömt die Lösung schnell in dieses kalte Wasser, so tritt, wie Vorversuche ergaben, ein Verlust infolge Verdampfung nicht ein. Man verschliesst das Kölbchen sodann mit einem eingeschliffenen Glasstopfen, der zwei eingeschmolzene Röhrchen trägt. Das eine derselben ragt tief in das Kölbchen hinein, bis zur Oberfläche der Lösung, das andere endet unmittelbar unterhalb des Stopfens.

Nachdem das Ganze die Temperatur des Gehäuses der Wage erreicht hat, wird es gewogen.

Wir benutzten eine Bungesche, kurzarmige Wage mit Spiegelablesung. Die Gewichte waren nach dem von F. Kohlrausch be-

schriebenen Verfahren[1]) geeicht worden. Sämtliche Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert.

16. Das Wasser wurde verdampft in der früher beschriebenen Weise[2]). Erst wenn das trockene Salz nach wiederholtem Erhitzen auf 160° konstantes Gewicht zeigte, wurde der Versuch als beendet betrachtet.

Vorversuche hatten ergeben, dass die Analyse wässeriger Thallosulfatlösungen nach diesem Verfahren sich mit einer Genauigkeit von etwa ein Hundertstel Prozent ausführen liessen.

Die Resultate.

17. Dieselben sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Das Minuszeichen bedeutet darin, dass das Lösungsgleichgewicht von der Seite einer ungesättigten Lösung, das Pluszeichen, dass es von der Seite einer übersättigten Lösung erreicht wurde. Die Kolumne 7 enthält die Mittelwerte, welche die Versuche lieferten. Nach der Methode der kleinsten Quadrate findet man aus diesen Werten für die Löslichkeit C:

$$C = 5{\cdot}831 + 0{\cdot}003377\,p - 0{\cdot}000000175\,p^2, \qquad (A)$$

worin p den Druck in Atmosphären darstellt.

Löslichkeit des Thallosulfats bei verschiedenen Drucken
Temperatur 30.00° C.

Versuchsnummer	Druck in Atmosphären	Schüttelzeit in Stunden	Gewicht der gesättigten Lösung in Gramm	Gewicht des Thallosulfats in Gramm	Gramm Thallosulfat in 100 g der gesättigten Lösung	Mittel (gefunden)	Berechnet nach Gleichung (A)	Berechnet nach Gleichung (B)
1	1	+19	12·3100	0·7182	5·83[3])	5·83	5·83	5·83
2	1	−18	14·0825	0·8222	5·83[3])			
7	500	+19¼	6·1583	0·4634	7·50	7·48	7·48	7·45
8	500	−18¼	7·4571	0·5582	7·46			
5	1000	+20	6·9574	0·6362	9·12	9·03	9·03	9·02
6	1000	−23½	7·2831	0·6527	8·94			
4	1500	+24¼	6·1463	0·6486	10·53	10·50	10·50	10·53
10	1500	−19⅓	7·1105	0·7466	10·48			

[1]) Lehrbuch der praktischen Physik, Leipzig 1920, S. 62.

[2]) Ernst Cohen, Katsuje Inouye und C. Euwen, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1910), speziell S. 276.

[3]) Diese Bestimmungen wurden ausgeführt nach dem bei 1 Atm. Druck üblichen Verfahren.

Die Kolumne 8 enthält die Werte von C, welche sich nach Gleichung (A) für die verschiedenen Drucke ergeben.

In der Kolumne 9 findet man die Löslichkeitswerte, welche sich nach der Gleichung

$$C = 5{\cdot}831 + 0{\cdot}003295\,p - 0{\cdot}000000109\,p^2 \qquad \text{(B)}$$

berechnen. Diese Gleichung stellt die Resultate dar, welche nach einer in einer späteren Abhandlung zu beschreibenden, neuen indirekten Methode erhalten wurden. Es ergibt sich, dass die Übereinstimmung nichts zu wünschen übrig lässt.

18. Auch beim Thallosulfat finden wir also wiederum, dass die bisher ziemlich allgemein geltende Auffassung, dass Druck das Lösungsgleichgewicht nur in geringem Masse beeinflusst, nicht richtig ist. Es sei daran erinnert, dass die Löslichkeit des Metadinitrobenzols in Äthylacetat durch eine Druckerhöhung von etwa 500 Atm. um nicht weniger als 10% herabgesetzt wird[1]).

19. Zum Schlusse sei darauf hingewiesen, dass das hier beschriebene Verfahren sich auf alle Systeme anwenden lässt, welche nicht mit Quecksilber reagieren und sich nicht in Benzin lösen. Aber selbst dann, wenn dies der Fall sein sollte, lässt es sich dennoch anwenden bei geeigneter Wahl der Medien, welche an die Stelle des Quecksilbers bzw. des Benzins treten. Wir denken dabei z. B. an Tetrabromäthan und derartige Stoffe. Da aber Quecksilber und Benzin in zahllosen Fällen verwendet werden können, eröffnet sich hier ein weites Forschungsgebiet in der Gleichgewichtslehre, das bisher der Bearbeitung harrte.

Zusammenfassung.

Es wurde ein allgemeines Verfahren zur Löslichkeitsbestimmung beschrieben, das uns instand setzt, die Löslichkeit von Stoffen bei hohem Druck mit derselben Genauigkeit zu ermitteln, wie bei 1 Atm. Druck.

[1]) Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919).

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Dezember 1922.

Wilhelm Ostwald-Preis.

Bei der am 31. Januar abgeschlossenen Abstimmung über den ersten Teil des Preises hat sich eine unerwartet geringe Beteiligung ergeben. Von den abgegebenen Stimmen haben sich rund 25% für die Abhandlungen:

„Über eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper“

und

„Über die Dicke der adsorbierenden Schicht bei der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen“

von

Fritz Paneth und **Walter Vorwerk**

in Band 101, S. 445 und 480 entschieden. Demgemäss ist der Preis in dem gegenüber der Ausschreibung etwas erhöhten Betrage von

50000 Mark

den genannten Herren zuerkannt worden. Die anderen abgegebenen Stimmen haben sich auf neun andere Abhandlungen verteilt.

Infolge der Schwäche der Abstimmungsbeteiligung hat die Redaktion beschlossen, eine allgemeine Abstimmung über den zweiten Teil des Preises nicht stattfinden zu lassen, sondern die Entscheidung einem Ausschusse zu übertragen. Die übrigen Bedingungen bleiben unverändert, abgesehen davon, dass der Betrag des Preises ebenfalls, jedoch in gegenwärtig noch nicht angebbarer Weise, erhöht werden wird.

Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie.
Bodenstein. Drucker.

Bücherschau.

Die Chemie und das moderne Leben von Svante Arrhenius. Autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. B. Finkelstein. XII + 373 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1922.

Arrhenius ist von den Sternen auf die Erde zurückgekehrt, um unser augenblickliches Erdentreiben mit siderischen Blick zu betrachten, als ein Geist, der gewöhnt ist, in Jahrtausenden zu denken, und über die Einsicht verfügt, dass ein Stundenschlag der Weltenuhr die Kultur von heute mit der fernen Steinzeit verknüpft. Er sieht mit Besorgnis, mit welch rasender Eile die Schätze der Erde vernutzt werden, wieviel vergeudet wird und wie die Raubgier der Staaten und Völker einer planmässigen, wissenschaftlicher Einsicht entsprechenden Nutzung der lebenswichtigen Güter entgegensteht. Zu einem Worte der Aufklärung greift er zur Feder. Die Chemie ist es, die der gehobenen materiellen Kultur der Gegenwart zur Seite steht, ihr allein kann es gelingen, die Vorräte zu strecken, Ersatz zu schaffen, die Agrikultur zu mehren. Dem allgemeinen Wohle aber kann sie nur dienen, wenn ihre Kraft allen Gebildeten bewusst ist, die Staatsmänner auf ihren Rat hören, und so allmählich ein Gemeingeist entsteht, der die wissenschaftliche Bewirtschaftung des ganzen Erdkörpers als einer über den Nationen stehenden Einheit durchzusetzen Willens ist.

Um in diesem Sinne zu wirken, schrieb Arrhenius das vorliegende Buch über „Die Chemie und das moderne Leben". Er schildert gemeinverständlich die Fortschritte, die von der wissenschaftlichen Chemie in dem kurzen Zeitraum von einem Jahrhundert in allen Gewerben hervorgebracht wurden, und wie die gesamten materiellen Bedingungen unseres Daseins hierdurch verändert wurden. Zu grösserer Deutlichkeit werden die primitiven Zustände, die eigentlich erst seit wenigen Generationen gewichen sind, mit dem „modernen Leben" überall in Kontrast gestellt, und hierin liegt ein wesentlicher Reiz für den Leser dieses Buches. Im Anschluss an die Verhältnisse der Gegenwart versucht uns der Verfasser die kommende Gestaltung der Dinge vorzuzeichnen, wo immer angängig. Was könnte spannender sein, besonders für die Jugend? Ihr vor allem möchte das Buch wärmstens zu empfehlen sein. Es wird nicht verfehlen, eine Liebe, die sich die chemische Wissenschaft so leicht erwirbt, sei es zu bekräftigen oder wieder aufzufrischen. Zu letzterem Behufe sei es den schon in ihrem Dienst Ergrauten als „probatum" anempfohlen.

Zu einer Übersicht über den Inhalt des Buches mögen die folgenden Überschriften dienen: Die alten Vorstellungen vom Wesen der Materie. Die Begründung der wissenschaftlichen Chemie. Feuer, Oxydation und Reduktion. Werkzeug und Metalle. Der Kulturwert der Kieselsäure. Die Chemie der Erdrinde. Erze und fossile Brennstoffe. Die Chemie des Wassers und der Luft. Die Energiequellen. Elektrizität und Chemie. Der Verlauf der chemischen Prozesse. Farbstoffe, Riechstoffe und Arzneimittel. Cellulose, Kautschuk. Die Chemie und die Brotfrage. Das Haushalten mit den Naturschätzen.

In jedem Kapitel findet man eine Überfülle genau umschriebener Einzelangaben, teils aus der neuesten, teils aus alter Geschichte. Sie sind es, aus denen auch der

Kundige mannigfaltige Belehrung schöpfen wird. Man muss in der Tat staunen, wie ausgebreitet und bis zum wahren Mittelpunkt vordringend Arrhenius' Kenntnisse in der chemischen Technologie sind. Wenn wir uns immer wieder an dem schönsten Chemiebuche gemeinverständlicher Art, das wir besitzen, an Liebigs chemischen Briefen, erbauen, so geschieht es, weil die Allgegenwart seines Weltinteresses belebend auf uns einwirkt und die angeschaute Kenntnis so vieler chemischer Gewerbe und Naturvorgänge uns in Mitschwingung versetzt. Davon lässt uns auch Arrhenius etwas verspüren, es ist sogar offenbar, dass der Umfang, der ihm als einem Sternkundigen zu Gebote stehendem Wissensgebiete noch grösser ist. Dies mag um so bemerkenswerter erscheinen, als Arrhenius von Hause aus Physiker ist und wir für gewöhnlich sehen, dass die Geistesbildung der Physik, welche Vertiefung, Vereinfachung und Strenge verlangt und daher einen Zug zum doktrinären Eigensinn hat, der Verbreitung in die Reiche der Natur hemmend im Wege steht und umgekehrt. Es kommt nur äusserst selten vor, dass beiderlei Begabungen ungestört und befriedigt beisammen wohnen.

Der Ausblick in die Zukunft, womit uns Arrhenius entlässt, ist kein allzu rosiger. Der Energievorrat erschöpft sich; und die Zeit ist schon bestimmt, wo die Menschheit sich entschliessen muss, ihre Existenz auf die bestmögliche Nutzung der tagtäglichen Sonnenstrahlung einzustellen. Nur ein schrankenloses Zutrauen in das, was die Wissenschaft in Zukunft noch zu leisten bestimmt sein könnte, vermöchte diesem Schlusse zu entrinnen. Nur, wenn man die Elementumwandlung, sagen wir beispielsweise von Wasserstoff in Helium, zu bewirken und nach unserem Gefallen regeln lernte, könnte sich die Menschheit praktisch unerschöpfliche Energiemengen verschaffen und der Sonne trotzen, die gerade über solche Hilfsmittel zu verfügen scheint. *Emil Baur.*

Kolloidchemie 1914—1922 bearbeitet von R. E. Liesegang. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, herausgegeben von R. E. Liesegang, Band VI. VIII + 100 Seiten. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1922.

Verschiedene Ursachen machen es gerade bei der Kolloidchemie besonders schwierig, einen kurzen Überblick über die Literatur der Kriegsjahre zu geben: Vor allem die grosse Zahl der erschienenen Arbeiten und die Mannigfaltigkeit der behandelten Fragen. Dem Verf. gelingt es, die Übersichtlichkeit zu wahren, indem er den Stoff in eine verhältnismässig grosse Zahl — 25 — von Kapiteln gruppiert und auch innerhalb der einzelnen Kapitel noch streng ordnet. Die Darstellung macht nicht nur den Eindruck völliger Vertrautheit mit dem umfangreichen Material, sie zeichnet sich auch durch einen bei solchen Referaten nur selten anzutreffenden temperamentvollen Vortrag aus und regt so in hohem Grade zu weiterer Vertiefung an. Die kleine Schrift kann jedem, der sich in einzelne Kapitel der Kolloidchemie an der Hand der Literatur der letzten Jahre einarbeiten will, entschieden empfohlen werden. *Halban.*

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die Kolloidchemie mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen. Von Wo. Ostwald. Siebente und achte Auflage. XV + 253 Seiten. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1922.

Da die früheren Auflagen in dieser Zeitschrift besprochen wurden, genügt es, auf das Erscheinen dieses Neudruckes hinzuweisen. Die ungewöhnlich rasche Folge der Auflagen zeigt, dass für eine Einführung dieser Art ein ausgesprochenes Bedürfnis vorlag.

Halban.

Aussergewöhnliche Druck- und Temperatursteigerung bei Dieselmotoren. Eine Untersuchung von Dr.-Ing. R. Collel. Springer, Berlin 1921.

Der Verf. untersucht die Folgen, die das Hängenbleiben der Brennstoffnadel bei Dieselmaschinen nach sich zieht. Die hierdurch bewirkten Frühzündungen verursachen Drucksteigerungen, die, im Arbeitszylinder hervorgerufen, sich auch nach den Einblaseleitungen fortpflanzen können. Die Gefährdung von Maschine und Bedienung rechtfertigt es, diese Vorgänge möglichst eingehend mit den heute vorhandenen wissenschaftlichen Hilfsmitteln zu zergliedern, um vorbeugend gegen künftige Unfälle wirken zu können.

Von besonderem Interesse ist es, dass der Verf. sich nicht auf eine rechnerische Behandlung der Erscheinungen beschränkt, sondern dass er auch das Ergebnis von Versuchen mitteilt, aus denen sich selbst für den erfahrenen Konstrukteur wertvolle Fingerzeige ergeben. Mir scheint, dass der Wert der vorliegenden Schrift durch die kritischen Versuche in erster Linie bedingt wird. Bei der theoretischen Behandlung sind zum Teil Vereinfachungen genommen, die nicht immer statthaft erscheinen: so wird z. B. der Einfluss der chemischen Zustandsänderung des Gemisches bei Berechnung des Explosionsdruckes vernachlässigt, oder $\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1{\cdot}40 =$ konstant gesetzt, was bei Berechnung höherer Temperaturen nicht mehr erlaubt ist. Die Angabe, dass in der Dieselmaschine Höchsttemperaturen von 2500° abs. eintreten, und dass Dissoziation die Vorgänge beeinflusst, bedürfen der Richtigstellung. In Ölmaschinen, die nach dem Dieselprinzip arbeiten, findet die Verbrennung bei so grossem Luftüberschuss statt, dass die Verbrennungstemperaturen weit niedriger und Spaltungsvorgänge der Verbrennungserzeugnisse bei dem vorhandenen O_2-Überschuss sicher ausgeschlossen sind. Weit wichtiger ist die Verringerung der Verbrennungsgeschwindigkeit und das dadurch bedingte Nachbrennen während der Expansion bei Vermindern des Einblasedruckes.

Die Durchführung der nicht ungefährlichen Versuche verdient die Beachtung aller, die an dem Weiteraufhellen eines schwierigen experimentellen Gebietes der Maschinentechnik Anteil nehmen. Man erfährt hier, wie ausserordentlich grosse Drucksteigerungen durch Frühzündungen absichtlich herbeigeführt wurden, um die Ursachen dieser Frühzündungen zu klären.

Zur Vermeidung gefährlicher Druckbeanspruchung des Arbeitszylinders wird die Anordnung von Sicherheitsventilen vorgeschlagen, deren Abmessungen rechnerisch ermittelt werden. Die Temperaturspannungen in Hohlzylindern mit Innendruck werden unter Vorbehalt gewisser Annahmen untersucht und an dem Beispiel der Einblaseleitung erläutert.

In bezug auf die bei der Verbrennung entstehenden Höchstdrucke schliesst sich der Verf. den Anschauungen von Mallard und Lechatelier, Dixon, Nernst, Clerk u. a. an. Ich glaube, dass es heute noch verfrüht ist, eine thermodynamische Theorie der Verbrennung in der Hochdruckölmaschine aufzustellen, da hierzu noch eingehende Forscherarbeit geleistet werden muss.

Was unter den heutigen Verhältnissen mit den Hilfsmitteln der technischen Praxis bei der Klarstellung des gewählten Themas erreicht werden kann, das hat der Verf. gezeigt und darüber hinaus manche Anregung gegeben, die im Verfolg seiner Gedankengänge noch die Arbeiten folgender Forscher befruchten können. Es kann deshalb das Studium der Schrift angelegentlich empfohlen werden. *Kurt Neumann.*

Das Fermentproblem von A. Fodor. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1922.

Verf. versucht, auf Betrachtungen allgemeiner philosophischer Art aufbauend, eine Darstellung des Fermentproblems zu geben, bei der eigene spekulative Anschauungen stark in den Vordergrund treten. Diese Art der Darstellung bietet zweifellos mancherlei Anregung, sehr häufig aber wird sie starken Widerspruch hervorrufen. So ist z. B. sehr zu bezweifeln, ob ein Chemiker damit übereinstimmen wird, dass die „vorgebildete Existenz beider Antipoden im Razemkörper eine unbewiesene Tatsache ist" und dass „endlich mit der Idee der entgegengesetzt spiegelbildlichen Zusammensetzung der Razemate aufgeräumt werden könnte" (S. 89), um sie durch Spekulationen zu ersetzen, die der experimentellen Grundlage entbehren.

Die besonders eingestellte Art der Betrachtung bringt es wohl auch mit sich, dass der Verf. seinen eigenen Versuchen einen sehr breiten Raum in der Darstellung gewährt, während sehr wichtige Versuche, wie z. B. die so erfolgreichen von Willstätter zur Reindarstellung von Fermenten überhaupt nicht erwähnt sind. Auch sonst sind noch mancherlei Ungenauigkeiten zu finden. So bespricht der Verf. die Engler-Bachsche Theorie der Sauerstoffaktivierung ausführlich (S. 56), während die neue Wielandsche Vorstellung der Wasserstoffaktivierung mit ihren Folgerungen für das Wesen einzelner Fermentgruppen nicht oder nur unvollständig dargestellt ist. Die Kohlensäureabspaltung aus dem Brucinsalz der Methyläthylmalonsäure durch Marckwald gilt nicht als partielle asymmetrische Synthese im Fischerschen Sinne (S. 84). Dagegen ist es wohl nur ein Druckfehler, wenn S. 98 steht, dass das Gleichgewicht $2H_2 + O_2 \rightleftarrows H_2O$ bei Zimmertemperatur völlig zugunsten des Gasgemisches liege.

Mängel der angegebenen Art bringen es mit sich — zugleich mit der manchmal nicht ganz klaren Darstellungsweise —, dass man das Buch trotz mancherlei Anregungen nicht als eine wesentliche Bereicherung der Literatur über Fermente betrachten kann.

St. G.

Das Elektron. Seine Isolierung und Messung. Von Robert Andrew Millikan. Übersetzt von Prof. Dr. Karl Stöckl. Die Wissenschaft, Bd. 69. 263 Seiten mit 32 Figuren. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1922.

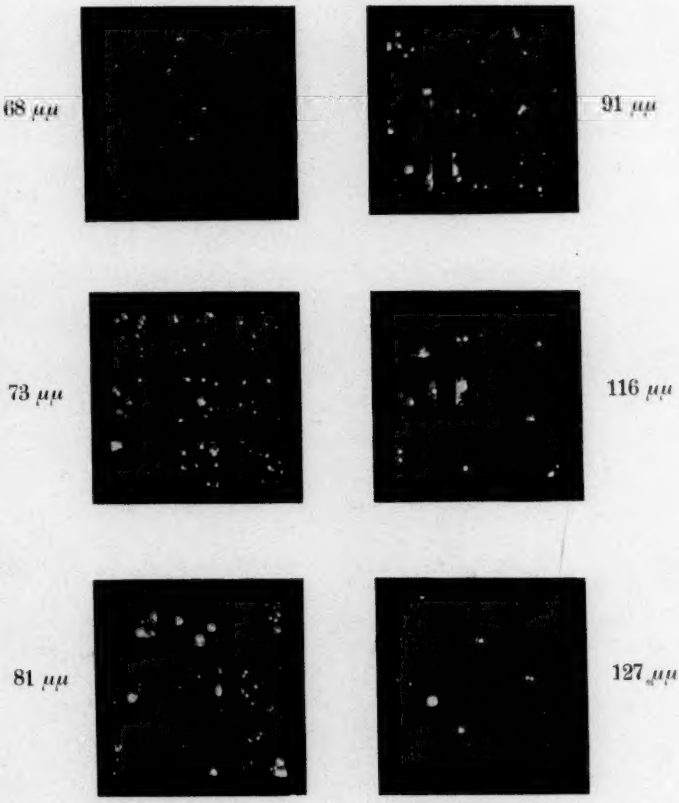
Der berühmte Verf. hat hier in 10 Abhandlungen und einem Anhange seine eigenen und fremde Untersuchungen über das Elektron zusammenfassend dargestellt. Nach einer wesentlich historischen Einleitung wird die Elektrizitätsleitung in Gasen besprochen, dann folgen die älteren Untersuchungen über die Bestimmung des Elementarquantums e, der Beweis atomarer Natur der Elektrizität, die genaue Bestimmung von e, die Gasionisierung durch Röntgenstrahlen, die Brownsche Bewegung, die Diskussion über Ehrenhafts Subelektronen, der Aufbau des Atoms und die Natur der strahlenden Energie. Eine grosse Zahl gut ausgeführter Abbildungen unterstützt die sehr instruktiven und verständlichen Darlegungen.

C. D.

Drei Aufsätze über Spektren und Atombau von Niels Bohr. 148 Seiten mit 7 Figuren. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1922.

Der erste der Aufsatze: „Über das Wasserstoffspektrum" ist in Fysisk Tidskrift **12**, 97 (1914), der zweite: „Über die Serienspektren der Elemente" in der Zeitschr. f. Physik **2**, 423 (1920) erschienen. Der dritte: „Der Bau der Atome und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente" ist auf Grund älterer Veröffentlichungen — deutsch in Zeitschr. f. Physik **9**, 1 (1922) — erweiternd bearbeitet.

C. D.


68 μμ
91 μμ
73 μμ
116 μμ
81 μμ
127 μμ